内容提要

本书精选了331个有机人名反应。每个反应均给出一步一步详尽的电子转移机理过程和相关原始的及最新含2003年度在内的参考文献。全书列出的2740多篇参考文献中有相当部分是综述类论文，以帮助读者更好地理解和认识有机反应，同时为深入应用有机反应提供了方便。

本中译本是根据2003年出版的第2版翻译的，可供大学院校师生和有关科研工作者参考使用。

第二版前言

第二版有五个方面的改进：1）增加了16个人名反应。2）改正了初版中的打印错误和几个有疑点的机理。我想感谢 Massachuetts Institute of Technology 的 **Danheiser R. L.** 教授和 Michigan State University 的 **Lian Y.** 先生，他们提出了极富价值的评论和建议。我还要向 California Institute of Technology 的 **Stoltz B. M.** 教授及他的学生 **Ashley E.**，**Behenna D.**，**Caspi D.**，**Garg N.**，**Greene B.**，**May J.**，**Spessad S.**，**Tambar U.**，**Trend R** 和 **Zeidan R.** 致意，他们对第二版的最终稿样进行了校对。3）参考文献得到增加并更为及时。4）提供了更详尽的索引使读者能更方便地检索书本。5）作为一种记忆法，对每个所给出的人名反应作一小段论述看来无论对初学者还是有经验的专业人员来讲都是有益的，因此，大部分反应都有了评述。最后，我很感谢得到允许在内封上使用邮票，而这些邮票的版权仍然是归各个邮政当局所拥有的。

Jack Li

Ann Arbor，Michigan，2003年5月

译校者的话

有机化学是一门富有个人特色和高度竞争性的学科，化学家们已经发现了难以计数的各类化学反应，其中有相当数量的有机反应是以一个或几个科学家的姓名来归类和予以命名的，有机人名反应可以说是有机化学的一大特色，它们占有有机反应的核心地位。许多有机人名反应的发现者都得到过诺贝尔化学奖。

有机反应被冠以人名，首先是为了纪念首次发现这个(类)反应或是对这个(类)反应作出深入研究取得突出成就的科学家。二是为了方便学习、记忆和运用这个(类)反应。现代有机化学在 19 世纪开始发展起来后，人名反应也就随之产生并一直在不断增加。有机反应能否冠以人名并无严格标准，但通常是与反应的新颖性、重要性、应用性，推广性密切相关的。迄今为止，尽管难以确切统计，但大概已有上千个人名反应曾被提及或应用过，为人们广为熟知的也有几百个。有些人名反应随着时间的推移因种种原因失去其应用价值后逐渐为人们所淡忘，有些人名反应则由于后人的不断改进而更趋完美，所冠的人名也有变化或增加。毫无疑问的是，要学好有机化学，熟悉人名反应是一个基本要求，要做好有机化学，掌握更多的人名反应是一个素质要求。

由 Li J. J. 编著的《Name Reactions *A Collection of Detailed Reaction Mechanisms*》是由德国的 Springer 公司 2002 年出版发行的，2003 年 8 月又出了第 2 版。本中译本就是根据第 2 版翻译而成的。国内外涉及有机人名反应的著作也有一些，但本书是颇有特色的一种。它并不追求齐全，但富有时代感，着眼于反应是否创新及有应用价值。全书收集了 331 个有机人名反应(少数几个是人名试剂，个别的是俗称而非人名)。其中发现于 19 世纪的有 60 多个，最早的一个是 1838 年由现代有机化学的开拓者 Liebig J. 所发表的二苯乙醇酸重排反应(Benzilic acid rearrangement)。20 世纪前半叶的有近 120 个，20 世纪 80 年代以后发表的有 40 多个，最新的一个是 2000 年发表的烷基硼酸和硫醇酯在 Pd 催化下偶联成酮的反应(Liebes-kind-Srogl coupling)。每个反应均给出详尽而又完整的一步一步电子转移的机理过程。同时，全书还列出了 2740 多篇参考文献。每个反应基本上都附有原始发表的论文，其余的则是最近的进展和研究性、综述性论文，不少文献是近年包括 2003 年才发表的。这样的编写方式对读者深入了解和

应用某个(类)反应是很有帮助并极富参考价值的。译校工作对英文原著中的一些编校差错作了改正，英文人名未作翻译。我们希望本书中文版能成为我国有机化学工作者和学习者身边常备常用和不可或缺的一本工具参考书。

荣国斌(华东理工大学　ronggb@online.sh.cn)
朱士正(中国科学院上海有机化学研究所　zhusz@mail.sioc.ac.cn)

于上海，2003年8月

前　　言

什么是名字？我们叫做玫瑰的一种花，要是换了个名字，它的香味还是同样地芬芳[1]。然而，与莎士比亚所下的定义不同，有机化学中的人名反应及其机理就其深远的应用内容及对有机反应的影响来说都是极其迷人的。而理解这些机理更可大大增强我们解决复杂化学问题的能力。事实上，某些人名反应，如 **Barton-McCombie** 反应[2]，也就是较好地理解了反应机理后的直接结果。另外，认识反应是怎样进行的有助于判断反应不能给出所需产物或导致副反应、副产物的过程，机理可以提供反应在哪里出了偏差的线索。

当我还是一个研究生时我就已经开始搜集人名的和非人名的有机反应及其机理信息。我也想到，我的许多同事也在做着同样的事情，这些努力可以更方便地通过一个列出有意义的及有用的人名反应机理的专题来做到。到目前为止，我已经收集到最近的当代人名反应并增加了更及时的参考文献，特别是那些最新的综述论文。为反映出不对称合成的进展，该领域的人名反应已经全部收集起来。书中描绘的大部分机理细节是不喻自明的，因此不再给予详细的文字叙述，但在某些重要的转化类型中必需的专用术语还是着重提及。某些反应给出了一些简短的易记的注释，但它们并非是精确的定义。参考文献中的第一篇一般是原始论文，其余的是文章或综述论文。对人名反应有更多兴趣的读者可以参阅这些参考文献和有关书籍[3~7]。

我要感谢 Wayne State University 的 **Brian J. Myers** 博士，Indiana University 的 **Jeffery J. Johnson** 教授和 Bernard College 的 **Christian M. Rojas** 教授，他们阅读了样稿并且提供了许多有价值的评论和意见。特别感谢 Dartmouth College 的 **Gordon W. Gribble** 教授、Colorado State University 的 **Louis S. Hegedus** 教授和 University of Minnesota 的 **Thomas R. Hoye** 教授，他们对草稿提出了评议。此外，我非常感激 **Nadia M. Ahmad**、**John (Jack) Hodges**、**Michael D Kaufman**、**Peter L. Toogood** 和 **Kim E. Werner** 等人，他们进行了校对样稿的工作。当然，本书的任何差错，都是由我而造成的。我还想要感谢 Merck & Co.，Inc. 的 **Ann Smith** 小姐，她给予了有益的讨论和交流。最后但同样重要的是，我要感激我的妻子 **Sherry Cun－hua Cai**，她对本书的整个编写工作表达了理解和支持。

Jie Jack Li, Ph. D
Pfitzer Global Research and Development
Chemistry Department
2800 Plymouth Rood
48105 Ann Arbor, Michigan
U. S. A
November, 2001
e-mail: Jack. Li@pfizer. com

参考文献

1. William Shakespeare, "*Romeo and Juliet*" Act II, Scene ii, **1594–1595**.
2. Derek H. R. Barton, "*Some Recollections of Gap Jumping*" American Chemical Society, Washington, DC, **1991**.
3. Mundy, B. R.; Ellerd, M. G. *Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis* John Wiley & Sons, New York, **1988**.
4. Laue, T.; Plagens, A. *Named Organic Reactions* John Wiley & Sons, New York, **1999**.
5. "*Organic Name Reactions*" section, *The Merck Index* (13th edition), **2001**.
6. Smith, M. B.; March, J. "*Advanced Organic Chemistry*" (5th edition), Wiley, New York, **2001**.
7. Hassner, A.; Stumer, C. *Organic Synthesis Based on Named Reactions* Pergamon, **2002**.

缩写词和首字母缩写词

Ac	（乙酰基）
AIBN	2,2′-azobisisobutyronitrile（偶氮双异丁腈）
Alpine-borane®	*B*-isopinocamphenyl-9-borabicyclo[3.3.1]-nonane（B-3α-蒎烯-9-BBN）（水溶液）
B	（碱）
9-BBN	9-borabicyclo[3.3.1]nonane（9-硼-双环[3.3.1]）壬烷
BINAP	2,2-bis(diphenylphosphino)-1,1′-binaphthyl（2,2′-双二苯膦-1′1-联萘）
Boc	*tert*-butyloxycarbonyl（叔丁氧羰基）
t-Bu	*tert*-butyl（叔丁基）
Cat	催化（剂）
Cbz	benzyloxycarbonyl（苄氧羰基）
conc	（浓）
m-CPBA	*m*-chloroperoxybenzoic acid（间氯过氧苯甲酸）
CuTC	copper thiophene-2-carboxylate（噻吩-2-甲酸铜）
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane（1,4-二氮双环[2.2.2]辛烷）
dba	dibenzylideneacetone（二亚苄基丙酮）
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0.]undec-7-ene（1,8-二氮双环[5.4.0]十一碳-7)-烯
DCC	1,3-dicyclohexylcarbodiimide（1,3-双环己基碳二亚胺）
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone（2,3-二氯-5,6-二氰-1,4-苯醌）
DEAD	diethyl azodicarboxylate（偶氮二甲酸二乙酯）
Δ	（回流下加热）
$(DHQ)_2$-PHAL	1,4-bis(9-*O*-dihydroquinine)-phthalazine（1,4-双(9-*O*-二氢奎宁)-2,3-二氮杂萘）
$(DHQD)_2$-PHAL	1,4-bis(9-*O*-dihydroquinidine)-phthalazine（1,4-双(9-*O*-二氢奎尼啶)-2,3-二氮杂萘）
DIBAL	diisobutylaluminum hydride（二异丁基氢化铝）
DMA	*N*,*N*-dimethylacetamide（*N*,*N*-二甲基乙酰胺）

DMAP	*N*,*N*-dimethylaminopyridine (*N*,*N*-二甲胺基吡啶)
DME	1,2-dimethoxyethane (1,2-二甲氧基乙烷)
DMF	dimethyformamide (二甲基甲酰胺)
DMS	dimethylsulfide (二甲基硫醚)
DMSO	dimethylsulfoxide (二甲亚砜)
DMSY	dimethylsulfoxonium methylide (二甲基氧化锍亚甲基)
DMT	dimethoxytrityl (二甲氧基三苯甲基自由基)
dppb	1,4-bis(diphenylphosphino)butane (1,4-双(二苯基膦)丁烷)
dppe	1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (1,2-双(二苯基膦)乙烷)
dppf	1,1′-bis(diphenylphosphino)ferrocene (1,1′-双(二苯基膦)二茂铁)
dppp	1,3-bis(diphenylphosphino)propane (1,3-双(二苯基膦)丙烷)
E1	(单分子消除)
E1cb	(碱诱导下经碳负离子而进行的二步的β-消除反应)
E2	(双分子消除)
ee	(对映过量)
endo	(内向)
Eq	(等当量的)
exo	(外向)
HMPA	hexamethyphosphoric triamide (六甲基膦酰三胺)
Imd	imidazole (咪唑)
LAH	lithium aluminum-hydride (锂铝氢)
LDA	lithium diisopropylamide (二异丙基锂铵)
LHMDS	lithium hexamethyldisilazane (六甲基二硅胺锂)
LTMP	lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (2,2,6,6-四甲基哌啶锂)
Mes	mestyl (甲磺酰基)
MVK	methyl vinyl ketone (甲基乙烯基酮)
NBS	*N*-bromosuccinimide (*N*-溴代丁二酰亚胺)
NCS	*N*-chlorosuccinimide (*N*-氯代丁二酰亚胺)
NIS	*N*-iodosuccinimide (*N*-碘代丁二酰亚胺)

NMP	1-methyl-2-pyrrolidinone (1-甲基-2-吡咯酮)
Nu	(亲核物种)
PCC	pyridinium chlorochromate (氯铬酸吡啶鎓盐)
PDC	pyridinium dichromate (吡啶重铬酸吡啶鎓盐)
Py	(pyridine) (吡啶)
ref	(回流)
SET	single electron transfer (单电子转移)
S_NAr	nucleophillc substitution on an aromatic ring (芳香环上的亲核取代)
S_N1	(单分子亲核取代)
S_N2	(双分子亲核取代)
solv	(溶剂)
TBAF	tetrabutylammonium fluoride (四丁基氟化铵)
TBDMS	*tert*-butyldimethylsilyl (叔丁基二甲基硅基)
TBS	*tert*-butyldimethylsilyl (叔丁基二甲基硅基)
Tf	trifluoromethanesulfonyl(triflyl) (三氟甲磺酰基)
TFA	trifluoroacetic acid (三氟乙酸)
TFAA	trifluoroacetic anhydride (三氟乙酸酐)
TFP	tri-*o*-furylphosphine (三(2-呋喃基)膦)
THF	tetrahydrofuran (四氢呋喃)
TIPS	triisopropylsilyl (三异丙基硅基)
TMEDA	*N*,*N*,*N'*,*N'*-tetramethylethylenediamine (*N*,*N*,*N'*,*N'*-四甲基乙二胺)
TMP	tetramethylpiperidine (四甲基哌啶)
TMS	trimethylsilyl (三甲基硅基)
Tol	toluene or tolyl (甲苯或甲苯基($CH_3C_6H_4$-))
Tol-BINAP	2,2'-bis(di-*p*-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl (2,2'-双(二对甲苯基膦)-1,1'-联萘)
Ts(tosyl)	tosylate(对甲苯磺酰基)

目　录

异常 Claisen 重排

正常 Claisen 重排产物进一步重排使 β-碳原子与环相连。

Δ

[3,3]-σ重排

正常的 Claisen

异构化

H原子迁移

[1,5]-H原子迁移

参 考 文 献

1. Hansen, H.-J. In *Mechanisms of Molecular Migrations:* vol. 3, Thyagarajan, B. S., ed.; Wiley-Interscience: New York, **1971**, pp 177–200. (Review).
2. Shah, R. R.; Trivedi, K. N. *Curr. Sci.* **1975**, *44*, 226.
3. Kilenyi, S. N.; Mahaux, J. M.; Van Durme, E. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2591.
4. Nakamura, S.; Ishihara, K.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8131.
5. Schobert, R.; Siegfried, S.; Gordon, G.; Mulholland, D.; Nieuwenhuyzen, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4561.
6. Puranik, R.; Rao, Y. J.; Krupadanam, G. L. D. *Indian J. Chem., Sect. B* **2002**, *41B*, 868.

Alder 烯反应

一个亲电物种对一个烯烃经烯丙位移位的加成反应。

亲电物种

烯反应

参 考 文 献

1. Alder, K.; Pascher, F.; Schmitz, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1943**, *76*, 27.
2. Oppolzer, W. *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 1181. (Review).
3. Oppolzer, W. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 840.
4. Mackewitz, T. W.; Regitz, M. *Synthesis* **1998**, 125–138.
5. Johnson, J. S.; Evans, D. A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 325. (Review).
6. Stratakis, M.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1595–1615.
7. Mikami, K.; Nakai, T. In *Catalytic Asymmetric Synthesis*; 2nd ed.; Ojima, I., ed.; Wiley-VCH: New York, **2000**, 543–568. (Review).
8. Leach, A. G.; Houk, K. N. *Chem. Commun.* **2002**, 1243.
9. Lei, A.; He, M.; Zhang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8198.
10. Shibata, T.; Takesu, Y.; Kadowaki, S.; Takagi, K. *Synlett* **2003**, 268.

Aldol 缩合

羰基和一个烯醇负离子或一个烯醇的缩合。一个简单的例子为一个烯醇负离子对一个醛(aldehyde)加成给出一个醇(alcohol)，故命名为aldol。

碱 去质子 缩合 酸性后处理

参考文献

1. Wurtz, W. A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1872**, *17*, 436.
2. Nielsen, A. T.; Houlihan, W. J. *Org. React.* **1968**, *16*, 1–438. (Review).
3. Mukayama, T. *Org. React.* **1982**, *28*, 203–331. (Review).
4. Mukayama, T.; Kobayashi, S. *Org. React.* **1994**, *46*, 1–103. (Review on Tin(II) enolates).
5. Saito, S.; Yamamoto, H. *Chem.— Eur. J.* **1999**, *5*, 1959–1962. (Review).
6. Johnson, J. S.; Evans, D. A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 325–335. (Review).
7. Denmark, S. E.; Stavenger, R. A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 432–440. (Review).
8. Palomo, C.; Oiarbide, M.; Garcia, J. M. *Chem. — Eur. J.* **2002**, *8*, 36–44. (Review).
9. Alcaide, B.; Almendros, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1595–1601. (Review).
10. Wei, H.-X.; Hu, J.; Purkiss, D. W.; Paré, P. W. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 949.

Allan–Robinson 反应

黄酮和异黄酮的合成

R[1]CO$_2$Na, Δ

烯醇化

酰化

$R^1CO_2^-$

$-O_2CR^1$

烯醇化

$^-O_2CR^1$

共轭加成

参考文献

1. Allan, J.; Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **1924**, *125*, 2192.
2. Szell, T.; Dozsai, L.; Zarandy, M.; Menyharth, K. *Tetrahedron* **1969**, *25*, 715.
3. Wagner, H.; Maurer, I.; Farkas, L.; Strelisky, J. *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1405.
4. Dutta, P. K.; Bagchi, D.; Pakrashi, S. C. *Indian J. Chem., Sect. B* **1982**, *21B*, 1037.

5. Patwardhan, S. A.; Gupta, A. S. *J. Chem. Res., (S)* **1984**, 395.
6. Horie, T.; Tsukayama, M.; Kawamura, Y.; Seno, M. *J. Org. Chem* . **1987**, *52*, 4702.
7. Horie, T.; Tsukayama, M.; Kawamura, Y.; Yamamoto, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, *35*, 4465.
8. Horie, T.; Kawamura, Y.; Tsukayama, M.; Yoshizaki, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 1216.

Alper 羰基化（反应）

氮杂环丙烯在Pd催化下的扩环–羰基化反应。

CO

$Pd(PPh_3)_4$

Ph Ph N N O

$Pd(Ph_3)_4 \rightleftharpoons Pd(PPh_3)_3 + PPh_3$

$Pd(PPh_3)_3 + CO \longrightarrow Pd(PPh_3)_3CO$

:$Pd(PPh_3)_3CO$ 氧化加成 → PPh_3 + Ph N Pd(II)$(PPh_3)_2$CO

二聚 → Ph N N Ph $OC(Ph_3P)_2$(II)Pd → PPh_3 →

Ph N Ph N PPh_3 :$Pd(PPh_3)_2CO$ → $-PPh_3$ →

Ph N Ph N–Pd–C≡O $(PPh_3)_2$ → CO → Ph N Ph N Pd (II)$(PPh_3)_2$CO O

还原消除 → Ph N Ph N O + $Pd(PPh_3)_3CO$

另一个机理：

$:Pd(0)(PPh_3)_3$ 氧化加成 → 插入 → 还原消除 → $-PPh_3$ → CO → 还原消除 → + $Pd(PPh_3)_3CO$

参考文献

1. Alper, H.; Perera, C. P.; Ahmed, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1289.
2. Alper, H.; Perera, C. P. *Organometallics* **1982**, *1*, 70.
3. Alper, H.; Hamel, N. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3237.
4. Alper, H. *Aldrichimica Acta* **1991**, *24*, 3. (Review).
5. Jia, L.; Ding, E.; Roberts, J. E.; Anderson, W. R. *Abstr. Pap.-Am. Chem. Soc.* **(2000)**, 220th INOR-265.
6. Butler, D. C. D.; Inman, G. A.; Alper, H. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5887.

Amadori 葡糖胺重排

醛糖胺和相应的酮糖胺之间可逆的转换反应。

HCl/H_2O
Py.

葡糖胺

1-胺基-1-去氧-2-酮糖

H^+

互变异构化

H^+

参考文献

1. Amadori, M. *Atti Accad. Nazl. Lincei* **1925**, *2*, 337.
2. Hodges, J. E. *Adv. Carbohydrate Chem.* **1955**, *10*, 169. (Review).
3. Simon, H.; Kraus, A. *Fortschr. Chem. Forsch.* **1970**, *14*, 430.
4. Yaylayan, V. A.; Huyghues-Despointes, A. *Carbohydr. Res.* **1996**, *286*, 187.
5. Wrodnigg, T. M.; Stutz, A. E.; Withers, S. G. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5463.
6. Kadokawa, J.-I.; Hino, D.; Karasu, M.; Tagaya, H.; Chiba, K. *Chem. Lett.* **1998**, 383.
7. Turner, J. J.; Wilschut, N.; Overkleeft, H. S.; Klaffke, W.; Van Der Marel, G. A.; Van Boom, J. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7039.
8. Cremer, D. R.; Vollenbroeker, M.; Eichner, K. *Eur. Food Res. Technol.* **2000**, *211*, 400.
9. Liu, Z.; Sayre, L. M. *Chem. Res. Tox.* **2003**, *16*, 232.

Angeli-Rimini 异羟肟酸合成

从醛和N-磺酰羟胺生成异羟肟酸。

NaOMe

去质子化

负氢离子迁移

参考文献

1. Angeli, A. *Gazz. Chim. Ital.* **1896**, *26(II)*, 17.
2. Balbiano, L. *J. Chem. Soc.* **1913**, *102(I)*, 474.
3. Yale, H. L. *Chem. Rev.* **1943**, *33*, 228.
4. Hassner, A.; Wiederkehr, E.; Kascheres, A. J. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1962.
5. Zhou, S.; Xie, F.; Xu, Z.; Ni, S. *Huaxue Shiji* **2001**, *23*, 154.

ANRORC 机理

亲核物种加成，开环和闭环（Addition of Nucleophiles, Ring Opening and Ring Closure）。

NaNH$_2$ liq. NH$_3$ +
N* = N^{15}

Chichibabin 胺基化 开环

共同的氰中间体

6-外向插入 闭环 互变异构

5-内向进攻 闭环 −2 H 氧化

参考文献

1. Lont, P. J.; Van der Plas, H. C.; Koudijs, A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1971**, *92*, 207.
2. Lont, P. J.; Van der Plas, H. C. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, *92*, 449.
3. Van der Plas, H. C. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 462. (Review).
4. Kost, A. N.; Sagitulin, R. S. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3423.
5. Rykowski, A.; Van der Plas, H. C. *J. Org. Chem*. **1987**, *52*, 71.
6. Briel, D. *Pharmazie* **1999**, *54*, 858.
7. Rykowski, A.; Wolinska, E.; Van der Plas, H. C. *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 879.
8. Buscemi, S.; Pace, A.; Pibiri, I.; Vivona, N.; Spinelli, D. *J. Org. Chem*. **2003**, *68*, 605.

Arndt–Eistert 同系化(反应)

用重氮甲烷生成增加一个碳的同系物羧酸

SOCl2
1. CH2N2
2. H2O, hv

$- CH_3\overset{+}{N}_2$

$- N_2\uparrow$
hv

α-羰基卡宾中间体

烯酮中间体

+ H+
− H+

副反应：

$$Cl^- + H_3C-\overset{+}{N}\equiv N \longrightarrow CH_3Cl\uparrow + N_2\uparrow$$

参考文献

1. Arndt, F.; Eistert, B. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, *68*, 200.
2. Kuo, Y. C.; Aoyama, T.; Shioiri, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 899.

3. Podlech, J.; Seebach, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 471.
4. Matthews, J. L.; Braun, C.; Guibourdenche, C.; Overhand, M.; Seebach, D. *Enantioselective Synthesis of β-Amino Acids* **1997**, pp105–126.
5. Katritzky, A. R.; Zhang, S.; Fang, Y. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3789.
6. Cesar, J.; Sollner Dolenc, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7099.
7. Katritzky, A. R.; Zhang, S.; Mostafa Hussein, A. H.; Fang, Y.; Steel, P. J. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5606.
8. Vasanthakumar, G.-R.; Babu, V. V. S. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 651.
9. Chakravarty, P. K.; Shih, T. L.; Colletti, S. L.; Ayer, M. B.; Snedden, C.; Kuo, H.; Tyagarajan, S.; Gregory, L.; Zakson-Aiken, M.; Shoop, W. L.; Schmatz, D. M.; Wyvratt, M.J.; Fisher, M. H.; Meinke, P. T. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 147.

Auwers 反应

2-溴-2-(α-溴苄基)苯并呋喃酮经醇碱处理转变为黄酮醇的反应。

$^{\ominus}$OH

EtOH

开环

共轭加成

$-$ Br$^-$

参 考 文 献

1. Auwers, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 4233.
2. Minton, T. H.; Stephen, H. *J. Chem. Soc.* **1922**, *121*, 1598.
3. Ingham, B. H.; Henry, S.; Ronald, T. *J. Chem. Soc.* **1931**, 895.
4. Wawzonek, S. *Heterocyclic Compounds* **1951**, *2*, 245.
5. Philbin, E. M.; O'Sullivan, W. I. A.; Wheeler, T. S. *J. Chem. Soc.* **1954**, *245*, 4174.
6. Bird, C. W.; Cookson, R. C. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 441.
7. Rozenberg, V. I.; Nikanorov, V. A.; Svitan'ko, Z. P.; Bakhmutov, V. I.; *Z. Org. Khimii* **1981**, *17*, 2009.

Baeyer–Drewson 靛蓝合成

可用于检测邻硝基苯甲醛。

靛蓝

参 考 文 献

1. Baeyer, A.; Drewson, V. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 2856.
2. Friedlander, P.; Schenck, O. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3040.
3. Hinkel, L. E.; Ayling, E. E. *J. Chem. Soc.* **1932**, 985.
4. Hassner, A.; Haddakin, M. J. *Tetrahedron Lett.* **1962**, 975.
5. Sainsbury, M. In *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds IVB*, **1977**, 346. (Review).
6. Torii, S.; Yamanaka, T.; Tanaka, H. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2882.
7. Voss, G; Gerlach, H. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1199.
8. McKee, J. R.; Zanger, M. *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, A242.

通式：

$$R^1C(O)R^2 \xrightarrow[\text{or } H_2O_2]{HOOC(O)R^3} R^1C(O)OR^2 + HOC(O)R^3$$

最富电子的烷基(更多取代的碳)优先迁移。一般迁移规则：叔烷基 > 仲烷基 > 环己基 > 苄基 > 苯基 > 伯烷基 > 甲基 ≫ H

如：

m-CPBA

H^+

$-H^+$

B:

H

O

H^+

Cl

烷基迁移

HO

参考文献

1. v. Baeyer, A.; Villiger, V. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 3625.
2. Know, G. R. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2697.
3. Krow, G. R. *Org. React.* **1993**, *43*, 251. (Review).
4. Renz, M.; Meunier, B. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *4*, 737.
5. Bolm, C.; Beckmann, O. *Compr. Asymmetric Catal. I-III* **1999**, *2*, 803. (Review).
6. Crudden, C. M.; Chen, A. C.; Calhoun, L. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2851.
7. Fukuda, O.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3479.
8. Watanabe, A.; Uchida, T.; Ito, K.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4481.
9. Kobayashi, S.; Tanaka, H.; Amii, H.; Uneyama, K. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1547.

Baker–Venkataraman 重排

碱催化下的酰基转移反应将α–酰氧基酮转变为β–二酮。

碱

:B

酰基迁移

H^+
处理

参 考 文 献

1. Baker, W. *J. Chem. Soc.* **1933**, 1381.
2. Kraus, G. A.; Fulton, B. S.; Wood, S. H. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3212.
3. Bowden, K.; Chehel-Amiran, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 2039.
4. Makrandi, J. K.; Kumari, V. *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 1919.
5. Reddy, B. P.; Krupadanam, G. L. D. *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 1561.
6. Kalinin, A. V.; Snieckus, V. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4999.
7. Pinto, D. C. G. A.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 85.
8. Thasana, N.; Ruchirawat, S. *Tetrahedron Lett* **2002**, *43*, 4515.

Bamberger 重排

酸性介质下 N-苯基羟胺重排为4-胺基酚。

H_2SO_4

H_2O

H^+

H_2O:

H_2O:

H_2O:

参 考 文 献

1. Bamberger, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 1548.
2. Shine, H. J. In *Aromatic Rearrangement;* Elsevier: New York, **1967**, pp 182–190. (Review).
3. Sone, T.; Tokuda, Y.; Sakai, T.; Shinkai, S.; Manabe, O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 298.
4. Fishbein, J. C.; McClelland, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2824.
5. Zoran, A.; Khodzhaev, O.; Sasson, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2239.
6. Fishbein, J. C.; McClelland, R. A. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1321.
7. Naicker, K. P.; Pitchumani, K.; Varma, R. S. *Catal. Lett.* **1999**, *58*, 167.
8. Pirrung, M. C.; Wedel, M.; Zhao, Y. *Synlett* **2002**, 143.

Bamford -Stevens 反应

Bamford-Stevens 反应和 **Shapiro** 反应有相似的机理。前者用 Na、NaOMe、LiH、NaH、$NaNH_2$ 等为碱，而后者用烷基锂和格氏试剂等为碱。结果是 **Bamford-Stevens** 反应实现热力学控制多取代烯烃的合成，而 **Shapiro** 反应一般给出少取代烯烃的动力学产物。

在质子性溶剂中：

在非质子溶剂中：

参考文献

1. Bamford, W. R.; Stevens, T. S. M. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735.
2. Casanova, J.; Waegell, B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, *3-4(Pt. 2)*, 922.
3. Shapiro, R. H. *Org. React.* **1976**, *23*, 405. (Review).
4. Adlington, R. M.; Barrett, A. G. M. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 55. (Review).
5. Sarkar, T. K.; Ghorai, B. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *17*, 1184.
6. Nickon, A.; Stern, A. G.; Ilao, M. C. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1391.
7. Olmstead, K. K.; Nickon, A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12161.
8. Olmstead, K. K.; Nickon, A. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 7389.
9. Khripach, V. V.; Zhabinskii, V. N.; Kotyatkina, A. I.; Lyakhov, A. S.; Fando, G. P.; Govorova, A. A.; van de Louw, J.; Groen, M. B.; de Groot, A. *Mendeleev Commun.* **2001**, *4*, 144.
10. May, J. A.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12426.

Bargellini 反应

从2-胺基-2-甲基丙醇或 1,2-二胺基丙烷与丙酮反应合成有位阻的吗啉酮和哌嗪酮。

NaOH, $CHCl_3$

CH_2Cl_2, $BnEt_3NCl$

X = O, NR

去质子化

参 考 文 献

1. Bargellini, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1906**, *36*, 329.
2. Lai, J. T. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 754.
3. Lai, J. T. *Synthesis* **1981**, 754.
4. Lai, J. T. *Synthesis* **1984**, 122.
5. Lai, J. T. *Synthesis* **1984**, 124.
6. Rychnovsky, S. D.; Beauchamp, T.; Vaidyanathan, R.; Kwan, T. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6363.

Bartoli 吲哚合成

从邻硝基苯和乙烯基格式试剂制备-7取代吲哚

1. MgBr
2. H_2O^+

BrMg
$\overset{+}{N}$
O
OMgBr +

亚硝基中间体

[3,3] σ重排

H^+
后处理

OH_2^+

参 考 文 献

1. Bartoli, G.; Leardini, R.; Medici, A.; Rosini, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 892.
2. Bartoli, G.; Bosco, M.; Dalpozzo, R.; Todesco, P. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 807.
3. Bartoli, G.; Palmieri, G.; Bosco, M.; Dalpozzo, R. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2129.
4. Bosco, M.; Dalpozzo, R.; Bartoli, G.; Palmieri, G.; Petrini, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 657.
5. Bartoli, G.; Bosco, M.; Dalpozzo, R.; Palmieri, G.; Marcantoni, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 2757.
6. Dobson, D. R.; Gilmore, J.; Long, D. A. *Synlett* **1992**, 79.
7. Dobbs, A. P.; Voyle, M.; Whittall, N. *Synlett* **1999**, 1594.
8. Dobbs, A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 638.
9. Pirrung, M. C.; Wedel, M.; Zhao, Y. *Synlett* **2002**, 143.
10. Garg, N. K.; Sarporg, R.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13179.

Barton 去羰基反应

羧酸的硫羰基衍生物发生自由基脱羧反应。

R–COCl + HO–N(吡啶-2-硫酮) → Barton 酯 $\xrightarrow[\text{AIBN, }\Delta]{n\text{-}Bu_3SnH}$ R–H

Barton 酯

AIBN $\xrightarrow[\text{均裂}]{\Delta}$ N_2↑ + 2 •C(CH$_3$)$_2$CN

AIBN

n-Bu_3Sn–H + •C(CH$_3$)$_2$CN → n-Bu_3Sn• + H–C(CH$_3$)$_2$CN

Barton 酯 + •$SnBu_3$ → Bu_3Sn–S–(2-吡啶基) + RCOO• →

CO_2↑ + R• + H–$SnBu_3$ → R–H + Bu_3Sn•

参考文献

1. Barton, D. H. R.; Crich, D.; Motherwell, W. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 939.
2. Barton, D. H. R.; Zard, S. Z. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 675.
3. Barton, D. H. R.; Bridon, D.; Zard, S. Z. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2733.
4. Magnus, P.; Ladlow, M.; Kim, C. S.; Boniface, P. *Heterocycles* **1989**, *28*, 951.
5. Barton, D. H. R. *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 3.
6. Gawronska, K.; Gawronski, J.; Walborsky, H. M. *J. Org. Chem*. **1991**, *56*, 2193.
7. Eaton, P. E.; Nordari, N.; Tsanaktsidis, J.; Upadhyaya, S. P. *Synthesis* **1995**, 501.
8. Crich, D.; Hwang, J.-T.; Yuan, H. *J. Org. Chem*. **1996**, *61*, 6189.
9. Elena, M.; Taddei, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3519.
10. Materson, D. S.; Porter, N. A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4253.

Barton–McCombie 去氧反应

从相关的硫羰基中间体经由自由基开裂发生醇的去氧作用。

n-Bu$_3$SnH, AIBN; PhH, ref.

$\rightarrow$ + n-Bu$_3$SnSMe + O=C=S↑

AIBN

$\xrightarrow{\Delta}$ N_2↑ + 2 •

n-Bu$_3$Sn• +

β-裂解

n-Bu$_3$Sn•

擺取氢原子

n-Bu$_3$SnSMe + O=C=S↑

参 考 文 献

1. Barton, D. H. R.; McCombie, S. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1574.
2. Zard, S. Z. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 672.
3. Lopez, R. M.; Hays, D. S.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6949.
4. Hansen, H. I.; Kehler, J. *Synthesis* **1999**, 1925.
5. Cai, Y.; Roberts, B. P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 763.
6. Clive, D. L. J.; Wang, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1192.
7. Rhee, J. U.; Bliss, B. I.; RajanBabu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1492.

Barton 亚硝酸酯光解

亚硝酸酯光解为γ-肟醇。

NOCl

$h\nu$

−HCl

$h\nu$
均裂
−ON·

1,5-夺氢

氮氧自由基是稳定的，
是长寿命自由基

亚硝酸中间体

互变异构

参 考 文 献

1. Barton, D. H. R.; Beaton, J. M.; Geller, L. E.; Pechet, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2640.
2. Barton, D. H. R.; Beaton, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2641.
3. Barton, D. H. R.; Beaton, J. M.; Geller, L. E.; Pechet, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4083.
4. Barton, D. H. R.; Hesse, R. H.; Pechet, M. M.; Smith, L. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 1159.
5. Barton, D. H. R. *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 3. (Review).
6. Majetich, G.; Wheless, K. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 7095.
7. Herzog, A.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1552.

Baylis–Hillman 反应

亦称为 Morita–Baylis–Hillman 反应，有时又被称为 Rauhut–Currier 反应。这是一个在缺电子烯烃和一个亲核碳之间开成碳-碳键的反应。缺电子烯烃包括丙烯酸酯、丙烯腈、乙烯基酮、乙烯基砜和丙烯醛，亲核性碳则可以是醛、α-烷氧羰基酮，醛亚胺和 Michael 反应的受体。

通式：

叔胺催化

X = O, NR_2, EWG = CO_2R, COR, CHO, CN, SO_2R, SO_3R, $PO(OEt)_2$, $CONR_2$
CH_2=$CHCO_2Me$

例：

共轭加成

aldol反应

+ H^+

– H^+

E2（双分子消除）机理也有可能：

OH O Ph H N N E2 OH O Ph + N N

参 考 文 献

1. Baylis, A. B.; Hillman, M. E. D. Ger. Pat. 2,155,113, (**1972**).
2. Drewe s, S. E.; Roos, G. H. P. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4653.
3. Basavaiah, D.; Rao, P. D.; Hyma, R. S. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 8001.
4. Ciganek, E. *Org. React.* **1997**, *51*, 201. (Review).
5. Shi, M.; Feng, Y.-S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 406.
6. Kim, J. N.; Im, Y. J.; Gong, J. H.; Imaeda, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4195.
7. Shi, M.; Li, C.-Q.; Jiang, J.-K. *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1051.
8. Yu, C.; Hu, L. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 219.
9. Wang L.-C.; Luis A. L.; Agapiou K.; Jang H.-Y.; Krische M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2402.
10. Frank, S. A.; Mergott, D. J.; Roush, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2404.
11. Shi, M.; Li, C.-Q.; Jiang, J.-K. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1181.

Beckmann 重排

肟在酸性介质下异构为胺

PCl_5

$- HCl$

与离去基呈反式的基团迁移

$- H^+$

互变异构

参 考 文 献

1. Beckmann, E. *Chem. Ber.* **1886**, *89*, 988.
2. Chatterjea, J. N.; Singh, K. R. R. P. *J. Indian Chem. Soc.* **1982**, *59*, 527.
3. Gawley, R. E. *Org. React.* **1988**, *35*, 1. (Review).
4. Catsoulacos, P.; Catsoulacos, D. *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 1.
5. Anilkumar, R.; Chandrasekhar, S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7235.
6. Khodaei, M. M.; Meybodi, F. A.; Rezai, N.; Salehi, P. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 2047.
7. Torisawa, Y.; Nishi, T.; Minamikawa, J.-i. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 387.
8. Sharghi, H.; Hosseini, M. *Synthesis* **2002**, 1057.
9. Chandrasekhar, S.; Copalaiah, K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 755.

Beirut 反应

从苯并呋咱氧化物合成喹喔啉-1,4-二氧化物

Et_3N: H O N + + N O COPh → O N + + N O COPh

参考文献

1. Haddadin, M. J.; Issidorides, C. H. *Heterocycles* **1976**, *4*, 767.
2. Gaso, A.; Boulton, A. J. In *Advances in Heterocycl. Chem.*; Vol. 29, Katritzky, A. R.; Boulton, A. J., eds.; Academic Press Inc.: New York, **1981**, 251. (Review).
3. Atfah, A.; Hill, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 221.
4. Haddadin, M. J.; Issidorides, C. H. *Heterocycles* **1993**, *35*, 1503.
5. El-Abadelah, M. M.; Nazer, M. Z.; El-Abadla, N. S.; Meier, H. *Heterocycles* **1995**, *41*, 2203.
6. Panasyuk, P. M.; Mel'nikova, S. F.; Tselinskii, I. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 892.
7. Turker, L.; Dura, E. *Theochem* **2002**, *593*, 143.

二苯乙醇酸重排

二苯乙二酮经芳基迁移重排为苄基酸。

最后一步酸的去质子化驱动反应进行。

参 考 文 献

1. Zinin, N. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1839**, *31*, 329.
2. Rajyaguru, I.; Rzepa, H. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1819.
3. Toda, F.; Tanaka, K.; Kagawa, Y.; Sakaino, Y. *Chem. Lett.* **1990**, 373.
4. Robinson, J.; Flynn, E. T.; McMahan, T. L.; Simpson, S. L.; Trisler, J. C.; Conn, K. B. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6709.
5. Hatsui, T.; Wang, J.-J.; Ikeda, S.-y.; Takeshita, H. *Synlett* **1995**, 35.
6. Yu, H.-M.; Chen, S.-T.; Tseng, M.-J.; Chen, S.-T.; Wang, K.-T. *J. Chem. Res., (S)* **1999**, 62.
7. Zhang, K.; Corrie, J. E. T.; Munasinghe, V. R. N.; Wan, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5625
8. Fohlisch, B.; Radl, A.; Schwetzler-Raschke, R.; Henkel, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4357.

安息香（苯偶姻）缩合

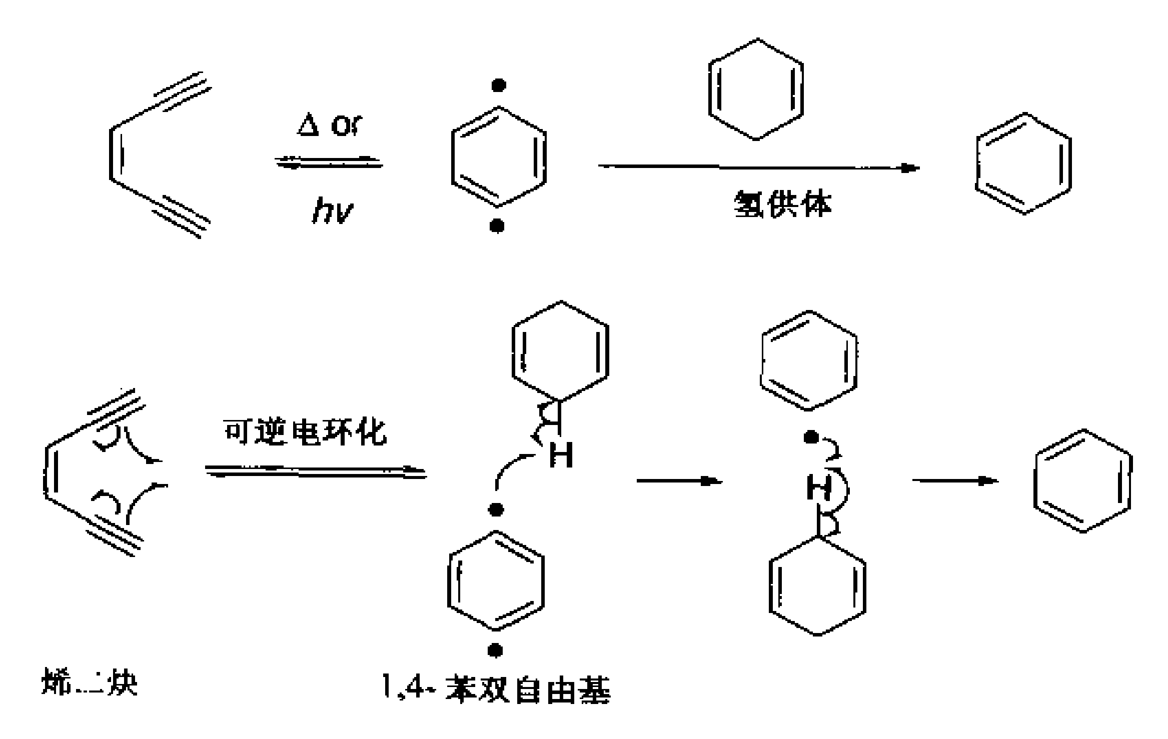
芳香醛经 CN^- 催化为安息香（二芳基乙醇酮）。

参 考 文 献

1. Lapworth, A. J. *J. Chem. Soc.* **1903**, *83*, 995.
2. Kluger, R. *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1957.
3. Demir, A. S.; Dunnwald, T.; Iding, H.; Pohl, M.; Muller, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4769.
4. Davis, J. H., Jr.; Forrester, K. J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1621.
5. White, M. J.; Leeper, F. J. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5124.
6. Enders, D.; Kallfass, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1743.
7. Duenkelmann, P.; Kolter-Jung, D.; Nitsche, A.; Demir, A. S.; Siegert, P.; Lingen, B.; Baumann, M.; Pohl, M.; Mueller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12084.

Bergman 环化

烯二炔经电环化反应生成1，4-苯双自由基。



参 考 文 献

1. Jones, R. R.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660.
2. Bergman, R. G. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25. (Review).
3. Evenzahav, A.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1835.
4. McMahon, R. J.; Halter, R. J.; Fimmen, R. L.; Wilson, R. J.; Peebles, S. A.; Kuczkowski, R. L.; Stanton, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 939.
5. Rawat, D. S.; Zaleski, J. M. *Chem. Commun.* **2000**, 2493.
6. Clark, A. E.; Davidson, E. R.; Zaleski, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2650.
7. Alabugin, I. V.; Manoharan, M.; Kovalenko, S. V. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1119.
8. Stahl, F.; Moran, D.; Schleyer, P. von R.; Prall, M.; Schreiner, P. R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1453.
9. Eshdat, L.; Berger, H.; Hopf, H.; Rabinovitz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3822.
10. Feng, L.; Kumar, D.; Kerwin, S. M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2234.

Biginelli 嘧啶酮合成

芳香醛，脲和乙酰乙酸乙酯在酸性醇溶液中的一锅缩合反应和此类缩合反应的扩展。

R−CHO + (乙酰乙酸乙酯) + H_2N-CO-NH_2 —Δ, HCl, EtOH→ (产物)

烯醇化

aldol 加成

+ H^+

共轭加成

+ H^+

$\xrightarrow{+\ H^+}$ $\xrightarrow{-\ H_2O}$

参 考 文 献

1. Biginelli, P. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 1317.
2. Sweet, F.; Fissekis, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8741.
3. Kappe, C. O. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6937. (Rev iew).
4. Kappe, C. O. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 879. (Rev iew).
5. Kappe, C. O. *Eur. J. Med. Chem.* **2000**, *35*, 1043. (Rev iew).
6. Lu, J.; Bai, Y.; Wang, Z.; Yang, W.; Ma, H. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9075.
7. Garcia Valverde, M.; Dallinger, D.; Kappe, C. O. *Synlett* **2001**, 741.
8. Stadler, A.; Kappe, C. O. *J. Comb. Chem.* **2001**, *3*, 624.
9. Rani, V. R.; Srinivas, N.; Kishan, M. R.; Kulkarni, S. J.; Raghavan, K. V. *Green Chem.* **2001**, *3*, 305.
10. Lu, J.; Bai, Y. *Synthesis* **2002**, 466.
11. Perez, R.; Beryozkina, T.; Zbruyev, O. I.; Haas, W.; Kappe, C. O. *J. Comb. Chem.* **2002**, *4*, 501.
12. Varala, R.; Alam, M. M.; Adapa, S. R. *Synlett* **2003**, 67.
13. Martínez, S.; Meseguer, M.; Casas, L.; Rodríguez, E.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Roig, A.; Sebastián, R. M.; Valribera, A. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1553.

Birch 还原

带供电子基团的苯环：

Na, liq. NH_3

ROH

单电子转移

(SET)

H

H—OR

自由基负离子

H

H

+ e^-

H

H

H

H—OR

带吸电子基团的苯环：

CO_2H

Na, liq. NH_3

CO_2H

CO_2H

+ e^-

CO_2^-

CO_2^-

H

H—NH_2

自由基负离子

参考文献

1. Birch, A. J. *J. Chem. Soc.* **1944**, 430.
2. Rabideau, P. W.; Marcinow, Z. *Org. React.* **1992**, *42*, 1–334. (Review).
3. Birch, A. J. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 553.
4. Schultz, A. G. *Chem. Commun.* **1999**, 1263.
5. Ohta, Y.; Doe, M.; Morimoto, Y.; Kinoshita, T. *J. Heterocycl. Chem*. **2000**, *37*, 751.
6. Labadie, G. R.; Cravero, R. M.; Gonzalez-Sierra, M. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 4065.
7. Guo, Z.; Schultz, A. G. *J. Org. Chem*. **2001**, *66*, 2154.
8. Yamaguchi, S.; Hamade, E.; Yokoyama, H.; Hirai, Y.; Shiotani, S. *J. Heterocycl. Chem.* **2002**, *39*, 335.
9. Jiang, J.; Lai, Y.-H. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1271.

Bischler-Möhlau 吲哚合成

2-溴 1-苯乙酮和过量苯胺加热生成2-芳基吲哚。

加成

消除

互变异构

参 考 文 献

1. Möhlau, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 171.
2. Sundberg, R. J. *The Chemistry of Indoles* Academic Press: New York, **1970**, p 164. (Review).
3. Buu-Hoï, N. P.; Saint-Ruf, G.; Deschamps, D.; Bigot, P. *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 2606.
4. *The Chemistry of Heterocycl. Compounds, Indoles (Part 1)*, Houlihan, W. J., ed.; Wiley & Sons: New York, 1972. (Review).
5. Bancroft, K. C. C.; Ward, T. J. *J. Chem. Soc., Perkin I* **1974**, 1852.
6. Coic, J. P.; Saint-Ruf, G. *J. Heterocycl. Chem.* **1978**, *15*, 1367.
7. Henry, J. R.; Dodd, J. H. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8763.

Bischler–Napieralski 反应

β 苯乙基酰胺合成二氢异喹啉

参考文献

1. Bischler, A.; Napieralski, B. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 1903.
2. Fodor, G.; Nagubandi, S. *Heterocycles* **1981**, *15*, 165.
3. Rozwadowska, M. D. *Heterocycles* **1994**, *39*, 903.
4. Sotomayor, N.; Dominguez, E.; Lete, E. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4062.
5. Doi, S.; Shirai, N.; Sato, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 2217.
6. Sanchez-Sancho, F.; Mann, E.; Herradon, B. *Synlett* **2000**, 509.
7. Ishikawa, T.; Shimooka, K.; Narioka, T.; Noguchi, S.; Saito, T.; Ishikawa, A.; Yamazaki, E.; Harayama, T.; Seki, H.; Yamaguchi, K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9143.
8. Miyatani, K.; Ohno, M.; Tatsumi, K.; Ohishi, Y.; Kunitomo, J.-I.; Kawasaki, I.; Yamashita, M.; Ohta, S. *Heterocycles* **2001**, *55*, 589.
9. Nicoletti, M.; O'Hagan, D.; Slawin, A. M. Z. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 116.

Blaise 反应

从腈和 α-卤代酯和锌反应得 β-酮酯

1. Zn, THF, reflux
2. H_3O^+

Zn(0)

亲核加成

后处理

参 考 文 献

1. Blaise, E. E. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1901**, *132*, 478.
2. Hannick, S. M.; Kishi, Y. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3833.
3. Krepski, L. R.; Lynch, L. E.; Heilmann, S. M.; Rasmussen, J. K. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 981.
4. Beard, R. L.; Meyers, A. I. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2091.
5. Syed, J.; Forster, S.; Effenberger, F. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 805.
6. Narkunan, K.; Uang, B.-J. *Synthesis* **1998**, 1713.
7. Erian, A. W. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 147.
8. Deutsch, H. M.; Ye, X.; Shi, Q.; Liu, Z.; Schweri, M. M. *Eur. J. Med. Chem.* **2001**, *36*, 303.
9. Creemers, A. F. L.; Lugtenburg, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6324.

Blanc 氯甲基化反应

用聚甲醛和HCl在 **Lewis** 酸促进下氯甲基插入芳环。

三聚甲醛

参考文献

1. Blanc, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1923**, *33*, 313.
2. Fuson, R. C.; McKeever, C. H. *Org. React.* **1942**, *1*, 63. (Review).
3. Olah, G.; Tolgyesi, W. S. In *Friedel-Crafts and Related Reactions* vol. II, Part 2, Olah, G., Ed.; Interscience: New York, **1963**, pp 659–784. (Review).
4. Sekine, Y.; Boekelheide, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1777.
5. Mallory, F. B.; Rudolph, M. J.; Oh, S. M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4619.
6. Witiak, D. T.; Loper, J. T.; Ananthan, S.; Almerico, A. M.; Verhoef, V. L.; Filppi, J. A. *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 1636.
7. De Mendoza, J.; Nieto, P. M.; Prados, P.; Sanchez, C. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 671.
8. Tashiro, M.; Tsuge, A.; Sawada, T.; Makishima, T.; Horie, S.; Arimura, T.; Mataka, S.; Yamato, T. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2404.
9. Miller, D. D.; Hamada, A.; Clark, M. T.; Adejare, A.; Patil, P. N.; Shams, G.; Romstedt, K. J.; Kim, S. U.; Intrasuksri, U.; *et al. J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 1138.
10. Ito, K.; Ohba, Y.; Shinagawa, E.; Nakayama, S.; Takahashi, S.; Honda, K.; Nagafuji, H.; Suzuki, A.; Sone, T. *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 1479.
11. Qiao, K.; Deng, Y.-Q. *Huaxue Xuebao* **2003**, *61*, 133.

Boekelheide 反应

2-甲基吡啶氮氧化物用三氟乙酸酐处理生成 2-羟甲基吡啶。

TFAA

酰基转移

$^{-}O_2CCF_3$

[3,3]-σ重排

水解

参 考 文 献

1. Bell, T. W.; Firestone, A. *J. Org. Chem*. **1986**, *51*, 764.
2. Newkome, G. R.; Theriot, K. J.; Gupta, V. K.; Fronczek, F. R.; Baker, G. R. *J. Org. Chem*. **1986**, *54*, 1766.
3. Goerlitzer, K.; Schmidt, E. *Arch. Pharm*. **1991**, *324*, 359.
4. Fontenas, C.; Bejan, E.; Haddou, H. A.; Balavoine, G. G. A. *Synth. Commun*. **1995**, *25*, 629.
5. Goerlitzer, K.; Bartke, U. *Pharmazie* **2002**, *57*, 804.
6. Higashibayashi, S.; Mori, T.; Shinko, K.; Hashimoto, K.; Nakata, M. *Heterocycles* **2002**, *57*, 111.

Boger 吡啶合成

1,2,4-三唑和亲双烯体(如烯胺)发生杂原子的 **Diels-Alder** 反应再放出 N_2 而生成吡啶。

参考文献

1. Boger, D. L.; Panek, J. S.; Meier, M. M. *J. Org. Chem*. **1982**, *47*, 895.
2. Boger, D. L.; Panek, J. S.; Yasuda, M. *Org. Synth.* **1988**, *66*, 142.
3. Boger, D. L. In *Comprehensive Organic Synthesis;* Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon, **1991**, *Vol. 5*, 451–512. (Review).
4. Golka, A.; Keyte, P. J.; Paddon-Row, M. N. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7663.
5. Sauer, J.; Heldmann, D. K.; Pabst, G. R. *Eur. J. Org. Chem*. **1999**, 313.
6. Rykowski, A.; Olender, E.; Branowska, D.; Van der Plas, H. C. *Org. Prep. Proced. Int.* **2001**, *33*, 501.
7. Stanforth, S. P.; Tarbit, B.; Watson, M. D. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 693.

Boord 反应

β-卤代烷氧基与锌作用生成烯烃。

R–CH(Br)–CH(OEt)–R[1] —Zn 粉→ R–CH=CH–R[1]

R–CH(Br)–CH(OEt)–R[1] —Zn, 氧化加成→ R–CH(ZnBr)–CH(OEt)–R[1] —还原消除→ R–CH=CH–R[1] + EtO–ZnBr

参 考 文 献

1. Swallen, L. C.; Boord, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 651.
2. Schmitt, Claude G.; Boord, Cecil E. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 2427.
3. Seifert, H. *Monatsh*. **1948**, *79*, 198.
4. Hatch, C. E., III; Baum, J. S.; Takashima, T.; Kondo, K. *J. Org. Chem*. **1980**, *45*, 3181.
5. Halton, B.; Russell, S. G. G. *J. Org. Chem*. **1991**, *56*, 5553.
6. Yadav, J. S.; Ravishankar, R.; Lakshman, S. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3617.
7. Yadav, J. S.; Ravishankar, R.; Lakshman, S. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3621.
8. Beusker, P. H.; Aben, R. W. M.; Seerden, J.-P. G.; Smits, J. M. M.; Scheeren, H. W. *Eur. J. Org. Chem*. **1998**, 2483.

Borsche-Drechsel 环化反应

从环己酮苯腙化物合成四氢咔唑。参见 Fisher 吲哚合成。

HCl

[3,3]- σ 重排

H^+

参 考 文 献

1. Drechsel, E. *J. Prakt. Chem.* **1858**, *38*, 69.
2. Atkinson, C. M.; Biddle, B. N. *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 2053.
3. Bruck, P. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2222.
4. Gazengel, J. M.; Lancelot, J. C.; Rault, S.; Robba, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 1947.
5. Abramovitch, R. A.; Bulman, A. *Synlett* **1992**, 795.
6. Murakami, Y.; Yokooa, H.; Watanabe, T. *Heterocycles* **1998**, *49*, 127.
7. Lin, G.; Zhang, A. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7163.
8. Ergun, Y.; Bayraktar, N.; Patir, S.; Okay, G. *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 11.
9. Rebeiro, G. L.; Khadilkar, B. M. *Synthesis* **2001**, 370.
10. Bremner, J B.; Coates, J A.; Keller, P A.; Pyne, S G.; Witchard, H. M. *Synlett* **2002**, 219.

Boulton–Katritzky 重排

五元杂环热解重排为另一个五元杂环

例[9]：

150 °C

参 考 文 献

1. Boulton, A. J.; Katritzky, A. R.; Hamid, A. M. *J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 2005.
2. Ruccia, M.; Vivona, N.; Spinelli, D. *Adv. Heterocyl. Chem.* **1981**, *29*, 141. (Review).
3. Butler, R. N.; Fitzgerald, K. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 1587.
4. Takakis, I. M.; Hadjimihalakis, P. M.; Tsantali, G. G. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 7157.
5. Takakis, I. M.; Hadjimihalakis, P. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 121.
6. Vivona, N.; Buscemi, S.; Frenna, V.; Cusmano, C. *Adv. Heterocyl. Chem.* **1993**, *56*, 49.
7. Katayama, H.; Takatsu, N.; Sakurada, M.; Kawada, Y. *Heterocycles* **1993**, *35*, 453.
8. Rauhut, G. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5444.
9. Crampton, M. R.; Pearce, L. M.; Rabbitt, L. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 257.

Bouveault 醛合成

烷基卤或芳基卤经转化为相应的有机金属化合物后与DMF加成发生甲酰化而得到醛的同系物。

$$R{-}X \xrightarrow[\text{3. } H^+]{\text{1. M; 2. DMF}} R{-}CHO$$

$$R{-}X \xrightarrow{M} R{-}M \xrightarrow{DMF} Me_2N{-}C(O{-}M)(R) \xrightarrow{H^+} R{-}CHO$$

Comins 对此反应有所改进[6]：

$$R_2N{-}CHO \xrightarrow[\text{2. } H^+]{\text{1. R'MgX}} R'{-}CHO$$

$$R_2N{-}CHO + R'{-}MgX \longrightarrow R_2N{-}C(O^-)(R') \longrightarrow R'{-}CHO + \overset{-}{N}R_2$$

参 考 文 献

1. Bouveault, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1904**, *31*, 1306.
2. Maxim, N.; Mavrodineanu, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1935**, *2*, 591.
3. Maxim, N.; Mavrodineanu, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1936**, *3*, 1084.
4. Smith, L. I.; Bayliss, M. *J. Org. Chem* . **1941**, *6*, 437.
5. Petrier, C.; Gemal, A. L.; Luche, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3361.
6. Comins, D. L.; Brown, J. D. *J. Org. Chem*. **1984**, *49*, 1078.
7. Einhorn, J.; Luche, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1791.
8. Einhorn, J.; Luche, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1793.
9. Denton, S. M.; Wood, A. *Synlett* **1999**, 55.
10. Meier, H.; Aust, H. *J. Prakt. Chem* . **1999**, *341*, 466.

Bouveault–Blanc 还原

酯在醇溶剂中用钠还原为相应的醇。

Na, EtOH

SET

羰基自由基负离子

+ e⁻

参 考 文 献

1. Bouveault, L.; Blanc, G. *Compt. Rend.* **1903**, *136*, 1676.
2. Ruehlmann, K.; Seefluth, H.; Kiriakidis, T.; Michael, G.; Jancke, H.; Kriegsmann, H. *J. Organomet. Chem*. **1971**, *27*, 327.
3. Castells, J.; Grandes, D.; Moreno-Manas, M.; Virgili, A. *An. Quim*. **1976**, *72*, 74.
4. Sharda, R.; Krishnamurthy, H. G. *Indian J. Chem., Sect. B* **1980**, *19B*, 405.
5. Banerji, J.; Bose, P.; Chakrabarti, R.; Das, B. *Indian J. Chem., Sect. B* **1993**, *32B*, 709.
6. Seo, B. I.; Wall, L. K.; Lee, H.; Buttrum, J. W.; Lewis, D. E. *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 15.
7. Zhang, Y.; Ding, C. *Huaxue Tongbao* **1997**, 36.

Boyland–Sims 氧化（反应）

芳香胺用碱性过二硫酸盐氧化为酚。

$K_2S_2O_8$

aq. KOH

NR_2 OSO_3^- K^+ H^+ OH

原位进攻

HSO_4^- + R_2N

另一条途径也可发生：

E2

参 考 文 献

1. Boyland, E.; Manson, D.; Sims, P. *J. Chem. Soc.* **1953**, 3623.
2. Boyland, E.; Sims, P. *J. Chem. Soc.* **1954**, 980.
3. Behrman, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2424.
4. Krishnamurthi, T. K.; Venkatasubramanian, N. *Indian J. Chem., Sect. A* **1978**, *16A*, 28.
5. Behrman, E. J.; Behrman, D. M. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4551.

6. Srinivasan, C.; Perumal, S.; Arumugam, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1855.
7. Behrman, E. J. *Org. React.* **1988**, *35*, 421–511. (Review).
8. Behrman, E. J. *J. Org. Chem*. **1992**, *57*, 2266.

Bradsher 反应

邻酰基二芳基甲烷经酸性催化环化脱氢反应为蒽化物。

HBr, CH_3CO_2H

蒽

+ H^+

− H^+

+ H^+

参考文献

1. Bradsher, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 486.
2. Bradsher, C. K.; Sinclair, E. F. *J. Org. Chem* . **1957**, *22*, 79.
3. Vingiello, F. A.; Spangler, M. O. L.; Bondurant, J. E. *J. Org. Chem* . **1960**, *25*, 2091.
4. Brice, L. K.; Katstra, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2669.
5. Saraf, S. D.; Vingiello, F. A. *Synthesis* **1970**, 655.
6. Ashby, J.; Ayad, M.; Meth-Cohn, O. *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 1* **1974**, 1744.
7. Nicolas, T. E.; Franck, R. W. *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 6904.
8. Magnier, E.; Langlois, Y. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 837.

Brook 重排

碱催化下硅原子从碳迁移到氧。

α-羟基硅烷

硅基醚

参 考 文 献

1. Brook, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1886.
2. Brook, A. G. *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 77. (Review).
3. Page, P. C. B.; Klair, S. S.; Rosenthal, S. *Chem . Soc. Rev.* **1990**, *19*, 147. (Review).
4. Takeda, K.; Nakatani, J.; Nakamura, H.; Yosgii, E.; Yamaguchi, K. *Synlett* **1993**, 841.
5. Fleming, I.; Ghosh, U. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 257.
6. Takeda, K.; Takeda, K.; Ohnishi, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4169.
7. Sumi, K.; Hagisawa, S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 449.
8. Moser, W. H. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2065.
9. Takeda, K.; Sawada, Y.; Sumi, K. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1031.

Brown 硼氢化反应

烯烃与硼烷加成后所生成的有机硼烷经碱性氧化得到醇。

1. R'_2BH
2. H_2O_2, NaOH

顺式加成

类 Baeyer–Villiger 反应

参 考 文 献

1. Brown, H. C.; Tierney, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1552.
2. Nussium, M.; Mazur, Y.; Sondheimer, F. *J. Org. Chem*. **1964**, *29*, 1120.
3. Nussium, M.; Mazur, Y.; Sondheimer, F. *J. Org. Chem*. **1964**, *29*, 1131.
4. Streitwieser, A., Jr.; Verbit, L.; Bittman, R. *J. Org. Chem* . **1967**, *32*, 1530.
5. Herz, J. E.; Marquez, L. A. *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 3504.
6. Pelter, A.; Smith, K.; Brown, H. C. *Borane Reagents* Academic Press: New York, **1972**. (Review).
7. Brewster, J. H.; Negishi, E. *Science* **1980**, *207*, 44. (Review).
8. Brown, H. C.; vara Prasad, J. V. N. *Heterocycles* **1987**, *25*, 641.
9. Fu, G. C.; Evans, D. A.; Muci, A. R. *Advances in Catalytic Processes* **1995**, *1*, 95–121. (Review).
10. Hayashi, T. *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III* **19995**, *1*, 351–364. (Review).
11. Pender, M. J.; Carroll, P. J.; Sneddon, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12222.
12. Morrill, T. C.; D'Souza, C. A.; Yang, L.; Sampognaro, A. J. *J. Org. Chem* . **2001**, *123*, 2481.
13. Hupe, E.; Calaza, M. I.; Knochel, P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8829.

Bucherer 咔唑合成

萘酚和芳肼在硫酸氢钠促进下生成咔唑。

OH + NHNH$_2$ $\xrightarrow{NaHSO_4}$ NH

H$^+$ OH ⇌ H H O H$^+$ $^-$OSO$_3$H ⇌ H H OH OSO$_3$H

⇌ H H O H$^+$:NH$_2$NHPh OSO$_3$H ⇌ H H OH H$^+$ NHNHPh OSO$_3$H ⇌

NHNHPh :B H OSO$_3$H ⇌ NH NH $\xrightarrow[\text{[3,3]-}\sigma\text{重排}]{H^+}$

H NH$_2^+$ NH ⟶ H NH$_2$ H$^+$ NH ⟶ NH

参 考 文 献

1. Bucherer, H. T.; Seyde, F. *J. Prakt. Chem.* **1908**, *77*, 403.
2. Seeboth, H. *Deut. Akad. Wiss. Berlin* **1961**, *3*, 48.

3. Seeboth, H.; Baerwolff, D.; Becker, B *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *683*, 85.
4. Seeboth, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 307.

Bucherer 反应

β-萘酚与亚硫酸铵作用生成β-萘胺。

$$(NH_4)_2SO_3 \cdot NH_3$$

互变异构

参 考 文 献

1. Bucherer, H. T. *J. Prakt. Chem.* **1904**, *69*, 49.
2. Reiche, A.; Seeboth, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *638*, 66.
3. Gilbert, E. E. *Sulfonation and Related Reactions* Wiley: New York, **1965**, p166. (Review).
4. Seeboth, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 307.
5. Gruszecka, E.; Shine, H. J. *J. Labeled. Compd. Radiopharm.* **1983**, *20*, 1257.
6. Rebek, J., Jr.; Marshall, L.; Wolak, R.; Parris, K.; Killoran, M.; Askew, B.; Nemeth, D.; Islam, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7476.
7. Belica, P. S.; Manchand, P S. *Synthesis* **1990**, 539.
8. Singer, R. A.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron Lett* **1999**, *40*, 1095.
9. Canete, A.; Melendrez, M. X.; Saitz, C.; Zanocco, A. L. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 2143.

Bucherer–Bergs 反应

羰基化合物和KCN及$(NH_4)_2CO_3$作用或者氰醇和$(NH_4)_2CO_3$作用生成乙内酰脲。

KCN
$(NH_4)_2CO_3$

氰醇

异氰酸酯中间体

参考文献

1. Bergs, H. Ger. Pat. 566,094, (1929).
2. Bucherer, H. T., Fischbeck, H. T. *J. Prakt. Chem.* **1934**, *140*, 69.
3. Bucherer, H. T., Steiner, W. *J. Prakt. Chem.* **1934**, *140*, 291.
4. E. Ware, *Chem. Rev.* **46**, 422 (1950). (Review).
5. Chubb, F. L.; Edward, J. T.; Wong, S. C. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2315.
6. Rousset, A.; Laspéras, M.; Ilades, J.; Commeyras, A. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2649.
7. Bowness, W. G.; Howe, R; Rao, B. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1983**, 2649.
8. Taillades, J.; Rousset, A.; Laspéras, M.; Commeyras, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 650.
9. Herdeis, C.; Gebhard, R. *Heterocycles* **1986**, *24*, 1019.
10. Haroutounian, S. A.; Georgiadis, M. P.; Polissiou, M. G. *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 1283.
11. Tanaka, K.-i.; Iwabuchi, H.; Sawanishi, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2271.
12. Micova, J.; Steiner, B.; Koos, M.; Langer, V.; Gyepesova, D. *Synlett* **2002**, 1715.

Buchner–Curtius–Schlotterbeck 反应

羰基化合物和脂肪族重氮化物反应给出同系化的酮。

R
R¹
O
+
H
R²
N₂
R
O
R¹
R²

H
R²
N₂
H
R²
−
+
N
N
R¹
R
O
H
R²
+
N
−
N

亲核加成
N
+N
H
R²
R
O⁻
R¹
重排
R¹
O
R
R²
+ $N_2\uparrow$

参 考 文 献

1. Buchner, E.; Curtius, T. *Ber.* **1989**, *18*, 2371.
2. Gutsche, C. D. *Org. React.* **1954**, *8*, 364. (Review).
3. Bastus, J. *Tetrahedron Lett.* **1963**, 955.
4. Kirmse, W.; Horn, K. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1827.
5. Moody, C. J.; Miah, S.; Slawin, A. M. Z.; Mansfield, D. J.; Richards, I. C *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 4067.
6. Maguire, A. R.; Buckley, N. R.; O'Leary, P.; Ferguson, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 4077.

Buchner 扩环法

苯和重氮乙酸酯反应给出环庚三烯羧酸酯。参见 Pfau–Platter 奠合成法。

N_2=CH–CO_2CH_3, [Rh]

–CO_2CH_3

[Rh]

N_2=CH–CO_2CH_3 → N_2↑ + Rh=CH–CO_2CH_3

铑类卡宾

CO_2CH_3, Rh, [2 + 2] 环加成, CO_2CH_3, Rh

还原消除 –CO_2CH_3

电环化开环反应 –CO_2CH_3

参 考 文 献

1. Buchner, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 106.
2. Dev, S. *J. Indian Chem. Soc.* **1955**, *32*, 513.
3. Von Doering, W.; Knox, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 352.
4. Marchand, A. P.; Macbrockway, N. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 431. (Review).
5. Nakamura, A.; Konischi, A.; Tsujitani, R.; Kudo, M.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3449.
6. Anciaux, A. J.; Noels, A. F.; Hubert, A. J.; Warin, R.; Teyssié, P. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 873.
7. Doyle, M. P.; Hu, W.; Timmons, D. J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 933.
8. Doyle, M. P.; Phillips, I. M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3155.

Buchwald–Hartwig C—N 键和 C—O 键生成反应

芳基卤和胺在等摩尔量碱存在下直接由钯催化生成C—N键和C—O键：

Br
+
N H
$Pd(OAc)_2$, dppf
NaO*t*-Bu, tol., Δ
N

Br
Pd(0)
氧化加成
Pd(II)—Br
N H
配体交换
—HBr

Pd(II)—N
还原消除
– Pd(0)
N

键的生成反应经过相似的过程[7-9]。

参 考 文 献

1. Paul, F.; Patt, J.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969.
2. Guram, A. S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901.
3. Palucki, M.; Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10333.
4. Mann, G.; Hartwig, J. F. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5413.
5. Mann, G.; Hartwig, J. F. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8005.
6. Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Marcoux, J.-F.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805. (Review).
7. Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852. (Review).
8. Frost, C. G.; Mendonça, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2615.
9. Yang, B. H.; Buchwald, S. L. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125.
10. Browning, R. G.; Mahmud, H.; Badarinarayana, V.; Lovely, C. J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7155.
11. Lee, J.-H.; Cho, C.-G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 65.
12. Ferreira, I. C. F. R.; Queiroz, M.-J. R. P.; Kirsch, G. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 975.

Burgess 脱水剂

在 Ei 机理（发生消除反应时两个基团离去同时新键也随之形成）下 **Burgess** 脱水剂是将仲醇或叔醇产生烯烃的有效试剂。

参 考 文 献

1. Burgess, E. M. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 26.
2. Claremon, D. A.; Philips, B. T. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2155.
3. Creedon, S. M.; Crowley, H. K.; McCarthy, D. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1015.
4. Lamberth, C. *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 518.
5. Svenja, B. *Synlett.* **2000**, 559.
6. Miller, C. P.; Kaufman, D. H. *Synlett* **2000**, 1169.
7. Nicolaou, K. C.; Huang, X.; Snyder, S. A.; Rao, P. B.; Bella, Reddy, M. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 834.
8. Jose, B.; Unni, M. V. V.; Prathapan, S.; Vadakkan, J. J. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 2495.

Cadiot–Chodkiewicz 偶联（反应）

从炔基卤和炔基铜合成双炔衍生物。

参阅 **Castro–Stephens** 反应。

$$R^1{-}{\equiv}{-}X \; + \; Cu{-}{\equiv}{-}R^2 \longrightarrow R^1{-}{\equiv}{-}{\equiv}{-}R^2$$

$$R^1{-}{\equiv}{-}X \; + \; Cu{-}{\equiv}{-}R^2 \xrightarrow{\text{氧化加成}} R^1{-}{\equiv}{-}\underset{}{Cu(X)}{-}{\equiv}{-}R$$

Cu(III) 中间体

$$\xrightarrow{\text{还原消除}} CuX \; + \; R^1{-}{\equiv}{-}{\equiv}{-}R^2$$

参 考 文 献

1. Chodkiewicz, W.; Cadiot, P. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1955**, *241*, 1055.
2. Cadiot, P.; Chodkiewicz, W. In *Chemistry of Acetylenes;* Viehe, H. G., ed.; Dekker: New York, **1969**, pp597–647. (Review).
3. Eastmond, R.; Walton, D. R. M. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4591.
4. Ghose, B. N.; Walton, D. R. M. *Synthesis* **1974**, 890.
5. Hopf, H.; Krause, N. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3323.
6. Bartik, B.; Dembinski, R.; Bartik, T.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *New J. Chem.* **1997**, *21*, 739.
7. Montierth, J. M.; DeMario, D. R.; Kurth, M. J.; Schore, N. E. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11741.
8. Negishi, E.-i.; Hata, M.; Xu, C. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3687.
9. Steffen, W.; Laskoski, M.; Collins, G.; Bunz, U. H. F. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 132.
10. Marino, J. P.; Nguyen, H. N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6841.
11. Utesch, N. F.; Diederich, F. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 237.

Cannizzaro 歧化反应

用碱在芳香醛、甲醛或其它无α-氢的脂肪氢之间发生氧化还原反应给出相应的醇和酸。

$^{-}$OH

途径 a:

负氢转移

羧酸最后一步去质子化推动反应进行。

途径 b:

负氢转移

酸性处理

参 考 文 献

1. Cannizzaro, S. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1853**, *88*, 129.
2. Pfeil, E. *Chem. Ber.* **1951**, *84*, 229.
3. Hazlet, S. E.; Stauffer, D. A. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2021.
4. Hazlet, S. E.; Bosmajian, G., Jr.; Estes, J. H.; Tallyn, E. F. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2034.
5. Sen Gupta, A. K. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5205.
6. Griengl, H.; Nowak, P. *Monatsh. Chem.* **1977**, *108*, 407.

7. Swain, C. G.; Powell, A. L.; Sheppard, W. A.; Morgan, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3576.
8. Mehta, G.; Padma, S. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1298.
9. Sheldon, J. C.; *et. al. J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3931.
10. Thakuria, J. A.; Baruah, M.; Sandhu, J. S. *Chem. Lett.* **1999**, 995.
11. Russell, A. E.; Miller, S. P.; Morken, J. P. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8381.
12. Reddy, B. V. S; Srinvas, R.; Yadav, J. S.; Ramalingam, T. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 1489.

Carroll 重排

碱催化下经负离子促进的Claisen反应将烯丙基醇和β-酮酯转化为γ-酮羰基烯烃。

碱

R^2OH + CO_2↑

碱

酯交换

碱

负离子促进的

Claisen 反应

CO_2↑ +

酸性处理

参 考 文 献

1. Carroll, M. F. *J. Chem. Soc.* **1940**, 704.
2. Wilson, S. R.; Price, M. F. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 722.
3. Gilbert, J. C.; Kelly, T. A. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7587.
4. Enders, D.; Knopp, M.; Runsink, J.; Raabe, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2278.
5. Enders, D.; Knopp, M.; Runsink, J.; Raabe, G. *Liebigs Ann.* **1996**, 1095.
6. Hatcher, M. A.; Posner, G. H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5009.

Castro–Stephens 偶联(反应)

芳基炔合成、参见 **Cadiot–Chodkiewicz** 偶联（反应）。

$$\mathrm{Ar{-}X} + \mathrm{Cu{-}C{\equiv}C{-}R} \xrightarrow[\text{ref.}]{\text{Py.}} \mathrm{Ar{-}C{\equiv}C{-}R}$$

$$\mathrm{Ar{-}X} + \mathrm{L_3Cu{-}C{\equiv}C{-}R} \longrightarrow \mathrm{ArX{\rightarrow}CuL_2{-}C{\equiv}C{-}R}$$

$$\longrightarrow \left[\text{Ar, X, Cu 四元环过渡态}\ (\mathrm{C{\equiv}C{-}R})\right] \longrightarrow \mathrm{CuX} + \mathrm{Ar{-}C{\equiv}C{-}R}$$

另一个过程和 **Cadiot–Chodkiewicz** 偶联相似：

$$\mathrm{Ar{-}C{\equiv}C{-}X} + \mathrm{Cu{-}C{\equiv}C{-}R} \xrightarrow{\text{氧化加成}} \mathrm{Ar{-}C{\equiv}C{-}Cu(X){-}C{\equiv}C{-}R}$$

Cu(III) 中间体

$$\xrightarrow{\text{还原消除}} \mathrm{CuX} + \mathrm{Ar{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}R}$$

参 考 文 献

1. Castro, C. E.; Stephens, R. D. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2163.
2. Castro, C. E.; Stephens, R. D. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313.
3. Staab, H. A.; Neunhoeffer, K. *Synthesis* **1974**, 424.
4. Kabbara, J.; Hoffmann, C.; Schinzer, D. *Synthesis* **1995**, 299.
5. von der Ohe, F.; Bruckner, R. *New J. Chem* . **2000**, *24*, 659.
6. White, J. D.; Carter, R. G.; Sundermann, K. F.; Wartmann, M. *J. Am. Chem. Soc*. **2001**, *123*, 5407.
7. Rawat, D. S.; Zaleski, J. M. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 1489.

Chapman 重排

O(氧)-芳基亚胺基醚中的芳基热重排为酰胺

1，3–氮氧杂环丁烯中间体

参 考 文 献

1. Chapman, A. W. *J. Chem. Soc.* **1925**, *127*, 1992.
2. Wheeler, O. H.; Roman, F.; Rosado, O. *J. Org. Chem*. **1969**, *34*, 966.
3. Kimura, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 205.
4. Kimura, M.; Okabayashi, I.; Isogai, K. *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, *25*. 315.
5. Dessolin, M.; Eisenstein, O.; Golfier, M.; Prange, T.; Sautet, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 132.
6. Wang, X.; Cai, Y.; Xu, Z. *Zhongguo Yaoxue Zazhi* **1997**, *32*, 774.
7. Shohda, K.-I.; Wada, T.; Sekine, M. *Nucleosides Nucleotides* **1998**, *17*, 2199.

Chichibabin 胺基化反应

吡啶、喹啉和其它氮杂环化合物用$NaNH_2$/NH_3(l)进行直接胺化。

吡啶 → ($NaNH_2$, Δ) → 2-氨基吡啶 + NaH

吡啶 + $^-NH_2$ → (S_NAr) → 中间体 → 2-氨基吡啶 + NaH

参考文献

1. Chichibabin, A. E.; Zeide, O. A. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1914**, *46*, 1216.
2. Knize, M. G.; Felton, J. S. *Heterocycles* **1986**, *24*, 1815.
3. Chambron, J. Cl.; Sauvage, J. P. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 895.
4. McGill, C. K.; Rappa, A. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1988**, *44*, 1.
5. Kelly, T. R.; Bridger, G. J.; Zhao, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8024.
6. Tanga, M. J.; Bupp, J. E.; Tochimoto, T. K. *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 1641.
7. Kiselyov, A. S.; Strekowski, L. *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 2387.
8. Seko, S.; Miyake, K. *Chem. Commun.* **1998**, 1519.
9. Katritzky, A. R.; Qiu, G.; Long, Q.-H.; He, H.-Y.; Steel, P. J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9201.
10. Palucki, M.; Hughes, D. L.; Yasuda, N.; Yang, C.; Reider, P. J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6811.

Chichibabin 吡啶合成

醛和氨缩合生成吡啶。

$3\ R\text{-}CH_2\text{-}CHO + NH_3 \longrightarrow$

烯胺　　亚胺

Aldol 加成

$-H_2O$

Michael 加成

自氧化

[O]

参考文献

1. Chichibabin, A. E. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, *37*, 1229.
2. Frank, R. L.; Seven, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2629.
3. Frank, R. L.; Riener, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4182.
4. Weiss, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 200.
5. Herzenberg, J.; Boccato, G. *Chem. Ind.* **1958**, 248.
6. Levitt, L. S.; Levitt, B. W. *Chem. Ind.* **1963**, 1621.
7. Kessar, S. V.; Nadir, U. K.; Singh, M. *Indian J. Chem.* **1973**, *11*, 825.
8. Sagitullin, R. S.; Shkil, G. P.; Nosonova, I. I.; Ferber, A. A. *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1996**, 147.
9. Shimizu, S.; Abe, N.; Iguchi, A.; Dohba, M.; Sato, H.; Hirose, K.-I. *Microporous Mesoporous Materials* **1998**, *21*, 447.

Chugaev 消除

黄原酸酯热消除为烯

$$\text{R-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{2. CH}_3\text{I}]{\text{1. CS}_2\text{, NaOH}} \text{R-CH}_2\text{CH}_2\text{O-C(=S)-SCH}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{R-CH=CH}_2 + \text{OCS} + \text{CH}_3\text{SH}$$

黄原酸酯

$$\text{R-CH}_2\text{CH}_2\text{O-C(=S)-SCH}_3 \xrightarrow{\Delta} [\text{cyclic transition state}] \xrightarrow{\text{Ei}}$$

$$\text{R-CH=CH}_2 + \text{HS-C(=O)-SCH}_3 \longrightarrow \text{O=C=S}\uparrow + \text{CH}_3\text{SH}\uparrow$$

参 考 文 献

1. Chugaev, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 3332.
2. Chande, M. S.; Pranjpe, S. D. *Indian J. Chem*. **1973**, *11*, 1206.
3. Kawata, T.; Harano, K.; Taguchi, T. *Chem. Pharm. Bull*. **1973**, *21*, 604.
4. Harano, K.; Taguchi, T. *Chem. Pharm. Bull*. **1975**, *23*, 467.
5. Ho, T. L.; Liu, S. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1984**, 615.
6. Meulemans, T. M.; Stork, G. A.; Macaev, F. Z.; Jansen, B. J. M.; de Groot, A. *J. Org. Chem*. **1999**, *64*, 9178.
7. Nakagawa, H.; Sugahara, T.; Ogasawara, K. *Org. Lett*. **2000**, *2*, 3181.
8. Nakagawa, H.; Sugahara, T.; Ogasawara, K. *Tetrahedron Lett*. **2001**, *42*, 4523.

Ciamician–Dennsted 重排

吡啶和从 $CHCl_3$ 和 NaOH 反应所产生的二氯卡宾发生环丙烷化，接着重排生成3–氯吡啶。

$CHCl_3$ / NaOH

Cl_3C-H + ^-OH → H_2O + $^-CCl_2$–Cl —(−Cl⁻, α- 消除)→ "$\pm CCl_2$" ≡ $:CCl_2$

卡宾

HO⁻

参 考 文 献

1. Ciamician, G. L.; Dennsted, M. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 1153.
2. Skell, P. S.; Sandler, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 970.
3. Krauch, H.; Kunz, W. *Chemiker-Ztg*. **1959**, *83*, 815.
4. Vogel, E. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 8.
5. Josey, A. D.; Tuite, R. J.; Snyder, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *82*, 1597.

Claisen 缩合（反应）

酯在碱催化下缩合为β-酮酯。

碱

去质子

缩合

参考文献

1 Claisen, L.; Lowman, O. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 651.
2 Hauser, C. R.; Hudson, B. E. *Org. React.* **1942**, *1*, 266–302. (Review).
3 Thaker, K. A.; Pathak, U. S. *Indian J. Chem* . **1965**, *3*, 416.
4 Schäfer, J. P.; Bloomfield, J. J. *Org. React.* **1967**, *15*, 1–203. (Review).
5 Tanabe, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1917.
6 Kashima, C.; Takahashi, K.; Fukusaka, K. *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, *32*, 1775.
7 Tanabe, Y.; Hamasaki, R.; Funakoshi, S. *Chem. Commun.* **2001**, 1674.
8 Mogilaiah, K.; Kankaiah, G. *Indian J. Chem ., Sect. B* **2002**, *41B*, 2194.
9 Mogilaiah, K.; Reddy, N. V. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 73.

Claisen, Eschenmoser-Claisen, Johnson-Claisen, 和 Ireland-Claisen 重排

Claisen，Eschenmoser-Claisen，Johnson-Claisen，Ireland-Claisen，Para-Claisen 和 Carroll 重排都属于[3，3]-σ重排的同一类协同效应。此处箭头所示的仅仅是说明。异常的 Claisen 重排参见第一页。

Claisen 重排

Eschenmoser-Claisen（酰胺缩醛）重排

Johnson-Claisen（原酸酯）重排

Ireland–Claisen (硅基酯)重排

1) LDA

2) Me_3SiCl

$OSiMe_3$

Δ, [3,3]- σ重排

$OSiMe_3$

H^+

CO_2H

参 考 文 献

1. Claisen, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3157.
2. Wick, A. E.; Felix, D.; Steen, K.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 2425.
3. Johnson, W. S.; Werthemann, L.; Bartlett, W. R.; Brocksom, T. J.; Li, T.-T.; Faulkner, D. J.; Peterson, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 741.
4. Ireland, R. E.; Mueller, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5897.
5. Wipf, P. In *Comprehensive Organic Synthesis;* Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon, **1991**, *Vol. 5*, 827–873. (Review).
6. Pereira, S.; Srebnik, M. *Aldrichimica Acta* **1993**, *26*, 17. (Review).
7. Ganem, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 936.
8. Ito, H.; Taguchi, T. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 43. (Review).
9. Mohamed, M.; Brook, M. A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 191.
10. Loh, T.-P.; Hu, Q.-Y. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 279.
11. Hong, S.-p.; Lindsay, H. A.; Yaramasu, T.; Zhang, X.; McIntosh, M. C. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2042.
12. Chai, Y.; Hong, S.-p.; Lindsay, H. A.; McFarland, C.; McIntosh, M. C. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2905–2928. (Review).
13. Khaledy, M. M.; Salani, M. Y. S.; Khuong, K. S.; Houk, K. N.; Aviyente, V.; Neier, R.; Soldermann, N.; Velker, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 572.

Clark–Eschweiler 胺的还原烷基化

伯胺或仲胺用甲醛和甲酸进行还原甲基化反应。

$$R-NH_2 + CH_2O + HCO_2H \longrightarrow R-N(CH_3)_2$$

甲酸作为还原剂是氢的供体

$$R-\ddot{N}H_2 + H_2C=\overset{+}{O}H \longrightarrow R-NH-CH_2-OH \xrightarrow{H^+} R-NH-CH_2-\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow R-NH^+=CH_2 \;(HCOOH)$$

$$\longrightarrow O=C=O\uparrow + R-\ddot{N}H(CH_3) + H_2C=\overset{+}{O}H \xrightarrow{H^+} R-N(CH_3)-CH_2-\overset{+}{O}H_2$$

$$\longrightarrow R-\overset{+}{N}(CH_3)=CH_2 \;(HCOOH) \longrightarrow O=C=O\uparrow + R-\overset{+}{N}(CH_3)_2-H \xrightarrow{-H^+} R-N(CH_3)_2$$

参考文献

1. Eschweiler, W. *Chem. Ber.* **1905**, *38*, 880.
2. Clarke, H. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4571.
3. Moore, M. L. *Org. React.* **1949**, *5*, 301. (Review).
4. Pine, S. H.; Sanchez, B. L. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 829.
5. Bobowski, G. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 929.
6. Alder, R. W.; Colclough, D.; Mowlam, R. W. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7755.
7. Fache, F.; Jacquot, L.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3313.
8. Bulman P., Philip C.; Heaney, H.; Rassias, G. A.; Reignier, S.; Sampler, E. P.; Talib, S. *Synlett* **2000**, 104.
9. Torchy, S.; Barbry, D. *J. Chem. Soc. (C)* **2001**, 292.
10. Rosenau, T.; Potthast, A.; Rohrling, J.; Hofinger, A.; Sixta, H.; Kosma, P. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 457.

Clemmensen 还原（反应）

用锌汞齐和氯化氢将醛和酮还原为相应的亚甲基化合物。

$$RC(=O)R^1 \xrightarrow[HCl]{Zn(Hg)} RCH_2R^1$$

例:

$$PhC(=O)CH_3 \xrightarrow[HCl]{Zn(Hg)} PhCH_2CH_3$$

$$PhC(=O)CH_3 \xrightarrow[SET]{Zn(Hg),\ HCl} Ph\dot{C}(OZnCl)CH_3 \xrightarrow{e\ H^+} PhCH(OZnCl)CH_3$$

自由基负离子

$$\xrightarrow{H^+} PhCH(O^+HZnCl)CH_3 \ (Cl^-) \xrightarrow{S_N2} PhCH(Cl)CH_3$$

$$\xrightarrow{e} Ph\dot{C}HCH_3 \xrightarrow{e\ H^+} PhCH_2CH_3$$

参 考 文 献

1. Clemmensen, E. *Ber. Dtsch. Chem . Ges.* **1913**, *46*, 1837.
2. Martin, E. L. *Org. React.* **1942**, *1*, 155–209. (Review).
3. Brewster, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6360.
4. Vedejs, E. *Org. React.* **1975**, *22*, 401–422. (Review).
5. Elphimoff-Felkin, I.; Sarda, P. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4425.
6. Talpatra, S. K.; Chakrabati, S.; Mallik, A.; Talapatra, B. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6047.
7. Luchetti, L.; Rosnati, V. *J. Org. Chem* . **1991**, *56*, 6836.

8. Cheng, L.; Ma, J. *Org. Prep. Proced. Int.* **1995**, *27*, 224.
9. Kappe, T.; Aigner, R.; Roschger, P.; Schnell, B.; Stadbauer, W. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12923.
10. Kadam, A. J.; Baraskar, U. K.; Mane, R. B. *Indian J. Chem., Sect. B* **2000**, *39B*, 822.
11. Kohara, T.; Tanaka, H.; Kimura, K.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I.; Arita, M. *Synthesis* **2002**, 355.

Combes 喹啉合成

酸催化下苯胺和β-二酮缩合形成喹啉。

H_2SO_4

Δ

NH_2 R^1 R^2 O O N

亚胺

烯胺

H^+

参 考 文 献

1. Combes, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1888**, *49*, 89.
2. Coscia, A. T.; Dickerman, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3098.
3. Claret, P. A.; Osborne, A. G. *Org. Prep. Proced. Int.* **1970**, *2*, 305.
4. Born, J. L. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3952.
5. Ruhland, B.; Leclerc, G. *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 469.
6. Yamashkin, S. A.; Yudin, L. G.; Kost, A. N. *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1992**, 1011.
7. Davioud-Charvet, E.; Delarue, S.; Biot, C.; Schwoebel, B.; Boehme, C. C.; Muessigbrodt, A.; Maes, L.; Sergheraert, C.; Grellier, P.; Schirmer, R. H; Becker, K. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 4268.

Conrad-Lipach 反应

苯胺和β-酮酯在热或酸催化下缩合生成喹啉-4-酮。

Ph$_2$O

260 °C

NH$_2$ + OEt

CO$_2$Et

$-$ H$_2$O

EtO$_2$C

NH$_2$

N H OH

OEt

HO

6π 电环化

Schiff 碱

N

H O OEt

H

$-$ HOEt

H

H-OEt

N H

参考文献

1. Conrad, M.; Limpach, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *20*, 944.
2. Heindel, N. D.; Brodof, T. A.; Kogelschatz, J. E. *J. Heterocycl. Chem*. **1966**, *3*, 222.
3. Heindel, N. D.; Bechara, I. S.; Kennewell, P. D.; *et al. J. Med. Chem*. **1968**, *11*, 1218.
4. Perche, J. C.; Saint-Ruf, G. *J. Heterocycl. Chem*. **1974**, *11*, 93.
5. Barker, J. M.; Huddleston, P. R.; Jones, A. W.; Edwards, M. *J. Chem. Res., (S)* **1980**, 4.
6. Guay, V.; Brassard, P. *J. Heterocycl. Chem*. **1987**, *24*, 1649.
7. Deady, L. W.; Werden, D. M. *J. Org. Chem*. **1987**, *52*, 3930.
8. Hormi, O. E. O.; Peltonen, C.; Heikkila, L. *J. Org. Chem*. **1990**, *55*, 2513.
9. Jaroszewski, J. W. *J. Heterocycl. Chem*. **1990**, *27*, 1227.
10. Billah, M.; Buckley, G. M.; Cooper, N; *et al. Bioorg. Med. Chem*. **2002**, *12*, 1617.

Cook–Heilbron 噻唑合成

从α-胺基腈和二硫化碳或氧硫化碳，并硫氰酸酯，二硫化酸合成5-氨基噻唑

CS_2

加成

5-外向插入

闭环

异构化

参 考 文 献

1. Cook, A. H.; Heilbron, I.; Macdonald, S. F.; Mahadevan, A. P. *J. Chem. Soc*. **1949**, 1064.
2. Davis, A. C.; Levy, A. L. *J. Chem. Soc*. **1951**, 2419.
3. L'Abbe, G.; Meutermans, W.; Bruynseels, M. *Bull. Soc. Chim. Belg*. **1986**, *95*, 1129.
4. El-Bayouki, Khairy A. M.; Basyouni, W. M. *Bull. Soc. Chim. Jpn*. **1988**, *61*, 3794.
5. Balquist, J. M.; Goetz, F. J. *J. Heterocycl. Chem*. **1972**, *9*, 937.

Cope 消除

胺的氧化物热消除为烯烃。

参 考 文 献

1. Cope, A. C.; Foster, T. T.; Towle, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3929.
2. Frey, H. M.; Walsh, R. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 103. (Review).
3. Gallagher, B. M.; Pearson, W. H. *Chemtracts: Org. Chem.* **1996**, *9*, 126.
4. Vidal, T.; Magnier, E.; Langlois, Y. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5959.
5. Gravestock, M. B.; Knight, D. W.; Malik, K. M. A.; Thornton, S. R. *Perkin 1* **2000**, 3292.
6. Bagley, M. C.; Tovey, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 351.
7. Remen, L.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1118.
8. Garcia Martinez, A.; Teso Vilar, E.; Garcia Fraile, A.; de la Moya Cerero, S.; Lora Maroto, B. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 17.

Cope，含氧的 Cope 和负离子含氧 Cope 重排

Cope，含氧 Cope，和负离子含氧 Cope 重排都属于 σ 重排一类协同反应，此处箭头所示仅仅是一个说明。

Cope 重排

Δ, [3,3]- σ重排

含氧的 Cope 重排

Δ, [3,3]- σ重排

负离子含 Cope 重排

KH

THF

Δ, [3,3]- σ重排

H_2O

参 考 文 献

1. Cope, A. C.; Hardy, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 441.
2. Evans, D. A.; Golob, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4765.
3. Paquette, L. A. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 642.

4. Hill, R. K. In *Comprehensive Organic Synthesis* Trost, B. M.; Fleming, I., Eds., Pergamon, **1991**, *Vol. 5*, 785–826. (Review).
5. Davies, H. M. L. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5203. (Review).
6. Paquette, L. A. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13971. (Review).
7. Miyashi, T.; Ikeda, H.; Takahashi, Y. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 815. (Review).
8. Nakamura, H.; Yamamoto, Y. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* **2002**, *2*, 2919–2934. (Review).
9. Ogawa, Y.; Ueno, T.; Karikomi, M.; Seki, K.; Haga, K.; Uyehara, T. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7827.
10. Clive, D. L. J.; Ou, L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4559.
11. Ogawa, Y.; Toyama, M.; Karikomi, M.; Seki, K.; Haga, K.; Uyehara, T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2167.

Corey-Bakshi-Shibata (CBS) 还原（反应）

酮在手性噁唑硼烷催化下的对映选择性还原。

cat.

BH_3, THF, rt

BH_3

BH_3

H_2O

催化循环：

BH3 . BH3 O RL RS OBH2 RL RS Ph Ph H O N B H H3B H2B H2B RS RL

参考文献

1. Corey, E. J.; Bakshi, R. K.; Shibata, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551.
2. Corey, E. J.; Bakshi, R. K.; Shibata, S.; Chen, C.-P.; Singh, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7925.
3. Corey, E. J.; Shibata, S.; Bakshi, R. K. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2861.
4. Cho, B. T.; Chun, Y. S. *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1583.
5. Corey, E. J.; Helal, C. J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4837.
6. Clark, W. M.; Tickner-Eldridge, A. M.; Huang, G. K.; Pridgen, L. N.; Olsen, M. A.; Mills, R. J.; Lantos, I.; Baine, N. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4550.
7. Itsuno, S. *Org. React.* **1998**, *52*, 395–576. (Review).
8. de Koning, C. B.; Giles, R. G. F.; Green, I. R.; Jahed, N. M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4199.
9. Price, M. D.; Sui, J. K.; Kurth, M. J.; Schore, N. E. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8086.
10. Fu, X.; McAllister, T. L.; Thiruvengadam, T. K.; Tann, C.-H.; Su, D. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 801.

Corey–Chaykovsky 反应

Corey–Chaykovsky反应指硫叶立德，如二甲基亚甲基硫氧1（有时又称Corey叶立德，用DMSY表示）、或二甲基硫亚甲基2与亲电物种3，如羰基、烯烃、亚胺、或硫羰基反应生成如4那样相应的环氧化物，环丙烷，氮杂环丙烷或硫杂环丙烷。

X = O, CH_2, NR^2, S, $CHCOR^3$, $CHCO_2R^3$, $CHCONR_2$, CHCN

例：

参考文献

1. Corey, E. J.; Chaykovsky, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 867.
2. Corey, E. J.; Chaykovsky, M. *Tetrahedron Lett.* **1963**, 169.
3. Corey, E. J.; Chaykovsky, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1640.
4. Corey, E. J.; Chaykovsky, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1353.
5. Trost, B. M.; Melvin, L. S., Jr. *Sulfur Ylides* Academic Press: New York, **1975**. (Review).
6. Block, E. *Reactions of Organosulfur Compounds* Academic Press: New York, **1978**. (Review).
7. Gololobov, Y. G.; Nesmeyanov, A. N. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2609. (Review).
8. Aubé, J. In *Comprehensive Organic Synthesis;* Trost, B. M.; Fleming, I., Ed.; Pergamon: Oxford, **1991**, *vol. 1*, pp 820–825. (Review).

9. Okazaki, R.; Tokitoh, N. In *Encyclopedia of Reagents in Organic Synthesis*; Paquette, L. A., Ed.; Wiley: New York, **1995**, pp 2139–41. (Review).
10. Ng, J. S.; Liu, C. In *Encyclopedia of Reagents in Organic Synthesis;* Paquette, L. A., Ed.; Wiley: New York, **1995**, pp 2159–65. (Review).
11. Li, A.-H.; Dai, L.-X.; Aggarwal, V. K. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2341. (Review).
12. Shea, K. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1113. (Review).
13. Saito, T.; Akiba, D.; Sakairi, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5451.
14. Mae, M.; Matsuura, M.; Amii, H.; Uneyama, K. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2069.
15. Chandrasekhar, S.; Narasihmulu, Ch.; Jagadeshwar, V.; Venkatram, Reddy, K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3629.

Corey–Fuchs 反应

醛发生一碳同系化生成二溴烯烃，然后用 BuLi 处理生成终端炔烃。

$$R-CHO \xrightarrow[Zn]{CBr_4,\ PPh_3} RHC{=}CBr_2 \xrightarrow{n\text{-}BuLi} R-C\equiv C-H$$

$$Br_3C-Br + :PPh_3 \xrightarrow{S_N2} {}^-CBr_3 + Br-\overset{+}{P}Ph_3$$

$$Br-\overset{+}{P}Ph_3 + {}^-CBr_3 \xrightarrow{S_N2} Br_3C-\overset{+}{P}Ph_3 \ (+\ {}^-Br) \xrightarrow{S_N2}$$

$$Br_2 + Br_2\overset{-}{C}-\overset{+}{P}Ph_3 \xrightarrow{RCHO} RHC{=}CBr_2 + O{=}PPh_3$$

Wittig 反应（见P. 438上所示的机理）

$$Br_2 + Zn \longrightarrow ZnBr_2$$

$$RHC{=}CBr_2 \xrightarrow{Bu^-} R-C\equiv C-Br \xrightarrow{{}^-Bu}$$

$$\longrightarrow R-C\equiv C^- \xrightarrow{\text{酸性处理}} R-C\equiv C-H$$

参 考 文 献

1. Corey, E. J.; Fuchs, P. L. *Tetrahedron Lett.* 1972, 3769.
2. For the synthesis of 1-bromalkynes, see, Grandjean, D.; Pale, P.; Chuche, J. *Tetrahedron Lett.* 1994, *35*, 3529.
3. Gilbert, A. M.; Miller, R.; Wulff, W. D. *Tetrahedron* 1999, *55*, 1607.
4. Muller, T. J. J. *Tetrahedron Lett.* 1999, *40*, 6563.

5. Serrat, X.; Cabarrocas, G.; Rafel, S.; Ventura, M.; Linden, A.; Villalgordo, J. M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3417.
6. Okamura, W. H.; Zhu, G.-D.; Hill, D. K.; Thomas, R. J.; Ringe, K.; Borchardt, D. B.; Norman, A. W.; Mueller, L. J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1637.
7. Falomir, E.; Murga, J.; Carda, M.; Marco, J. A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 539.

Corey-Kim 氧化（反应）

醇在 NCS/DMF 作用后，再用碱处理可氧化为相应的醛或酮。

1) NCS, DMS

2) NEt_3

−HCl

:NEt_3

$(CH_3)_2S$↑

或者：

:NEt_3

$(CH_3)_2S$↑

参 考 文 献

1. Corey, E. J.; Kim, C. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7586.
2. Katayama, S.; Fukuda, K.; Watanabe, T.; Yamauchi, M. *Synthesis* **1988**, 178.
3. Shapiro, G.; Lavi, Y. *Heterocycles* **1990**, *31*, 2099.
4. Pulkkinen, J. T.; Vepsalainen, J. J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8604.
5. Crich, D.; Neelamkavil, S. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *58*, 3865.
6. Nishide, K.; Ohsugi, S.-i.; Fudesaka, M.; Kodama, S.; Node, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *58*, 5177.

Corey-Winter olefin 烯烃合成

邻二醇经1,1-硫代羰基二咪唑和三甲氧基膦处理转化为相应的烯。

R OH R¹ OH + S N N N N → R O O R¹ =S P(OMe)₃ → R H R¹ H

S N N N N R ÖH R¹ OH → N N N N S⁻ R O R¹ OH →

R O S R¹ OH Imd → R O S⁻ R¹ O Imd →

R O R¹ O =S :P(OMe)₃ → R O R¹ O S–P(OMe)₃ →

1,3-二氧杂环戊-2-硫酮（环硫代碳酸酯）

:P(OMe)₃ R O R¹ O S P(OMe)₃ → S=P(OMe)₃ + R O R¹ O P(OMe)₃

→ R H R¹ H + O O P(OMe)₃ → O=C=O↑ + P(OMe)₃

经热解实验研究表明反应过程卡宾中间体存在：

R, R[1]-dioxolane-2-thione + :P(OMe)$_3$ ⟶ S$^-$–$^+$P(OMe)$_3$ adduct

⟶ S=P(OMe)$_3$ + carbene + :P(OMe)$_3$

⟶ ylide–$^+$P(OMe)$_3$ ⟶ RCH=CHR[1] +

$^-$O–C(=O)–$^+$P(OMe)$_3$ ⟶ :P(OMe)$_3$ + O=C=O↑

参 考 文 献

1. Corey, E. J.; Winter, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2677.
2. Horton, D.; Tindall, C. G., Jr. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3558.
3. Hartmann, W.; Fischler, H. M.; Heine, H. G. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 853.
4. Block, E. *Org. Recat.* **1984**, *30*, 457. (Review).
5. Dudycz, L. W. *Nucleosides Nucleotides* **1989**, *8*, 35.
6. Carr, R. L. K.; Donovan, T. A., Jr.; Sharma, M. N.; Vizine, C. D.; Wovkulich, M. J. *Org. Prep. Proced. Int.* **1990**, *22*, 245.
7. Crich, D.; Pavlovic, A. B.; Wink, D. J. *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 359.
8. Palomo, C.; Oiarbide, M.; Landa, A.; Esnal, A.; Linden, A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4180.

Cornforth 重排

酮-噁唑的热重排

二羰基腈叶立德中间体

参 考 文 献

1. Cornforth, J. W. In *The Chemistry of Penicillin* Princeton University Press: New Jersey, **1949**, 700.
2. Dewar, M. J. S.; Spanninger, P. A.; Turchi, I. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 925.
3. Dewar, M. J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6148.
4. Dewar, M. J. S.; Turchi, I. J. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1521.
5. Williams, D. R.; McClymont, E. L. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7705.

Criegee 邻二醇裂解（反应）

邻二醇由 $Pb(OAc)_4$ 氧化为相应的两个羰基化合物。

$$R^1R^2C(OH)\text{-}C(OH)R^3R^4 \xrightarrow{Pb(OAc)_4} R^1COR^2 + R^3COR^4 + Pb(OAc)_2 + 2\,HOAc$$

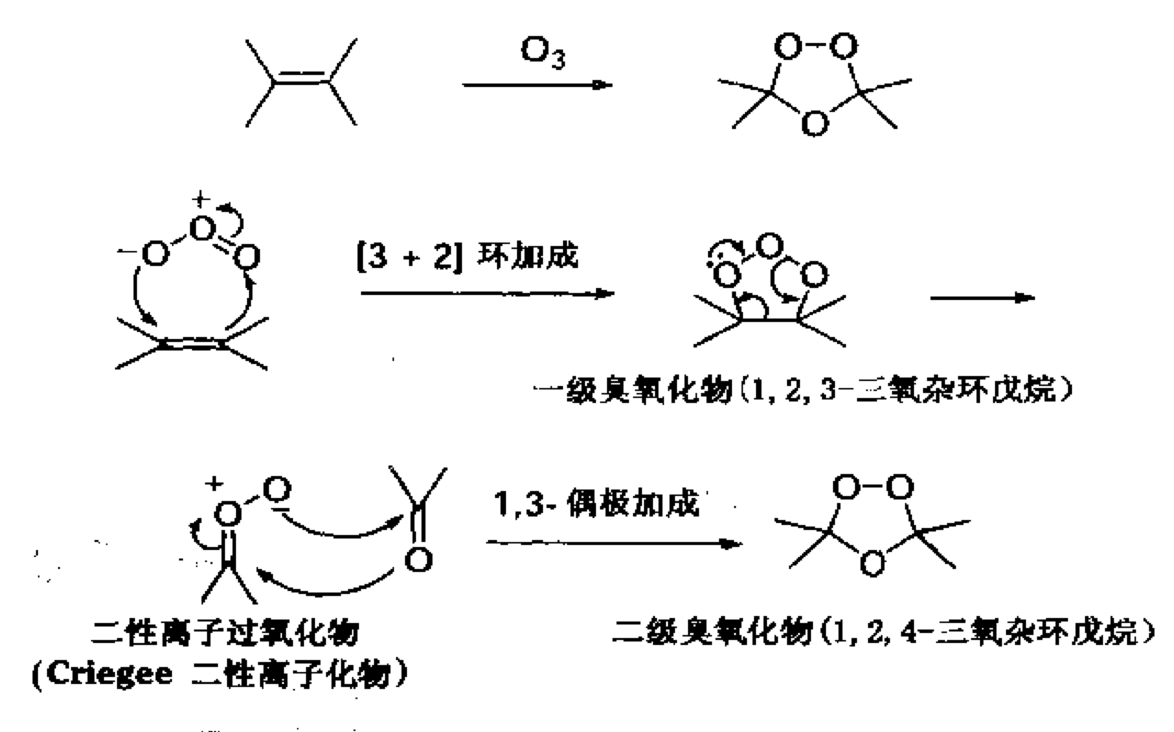
AcO–Pb(OAc)$_3$ + R^{1}R^{2}C(OH)–C(OH)R^{3}R^4 ⟶ HOAc + (AcO)$_2$Pb(OAc)–O–CR^{1}R^2–C(OH)R^{3}R^4 ⟶

HOAc + AcO, OAc, Pb, O, O, R^1, R^1, R^2, R^4 ⟶ R^{1}COR^2 + R^{3}COR^4 + $Pb(OAc)_2$

参 考 文 献

1. Criegee, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 260.
2. Michailovici, M. L. *Synthesis* **1970**, 209.
3. Hatakeyama, S.; Numata, H.; Osanai, K.; Takano. S. *J. Org. Chem* . **1989**, *54*, 3515.

Criegee 臭氧化过程



参 考 文 献

1. Criegee, R.; Werner, G. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1949**, *9*, 564.
2. Criegee, R. *Rec. Chem. Proc.* **1957**, *18*, 111.
3. Criegee, R. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 765.
4. Kuczkowski, R. L. *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 79. (Review).
5. Ponec, R.; Yuzhakov, G.; Haas, Y.; Samuni, U. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2757.
6. Anglada, J. M.; Crehuet, R.; Marla Bofill, J. *Chem.–Eur. J.* **1999**, *5*, 1809.
7. Dussault, P. H.; Raible, J. M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3377.

Curtius 重排

酰基叠氮化物经异氰酸酯中间体发生热分解。

$$RCOCl \xrightarrow{NaN_3} RCON_3 \xrightarrow{\Delta} N_2\uparrow + R{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{H_2O} R{-}NH_2 + CO_2\uparrow$$

异氰酸酯中间体

参考文献

1. Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3023.
2. Chen, J. J.; Hinkley, J. M.; Wise, D. S.; Townsend, L. B. *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 617.
3. Am Ende, D. J.; DeVries, K. M.; Clifford, P. J.; Brenek, S. J. *Org. Process Res. Dev.* **1998**, *2*, 382.
4. Braibante, M. E. F.; Braibante, H. S.; Costenaro, E. R. *Synthesis* **1999**, 943.
5. Migawa, M. T.; Swayze, E. E. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3309.
6. Haddad, M. E.; Soukri, M.; Lazar, S.; Bennamara, A.; Guillaumet, G.; Akssira, M. *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 1247.
7. Mamouni, R.; Aadil, M.; Akssira, M.; Lasri, J.; Sepulveda-Arques, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2745.

Dakin 反应

参见 Baeyer–Villiger 氧化

HO–C₆H₄–CHO $\xrightarrow[45\text{–}50\ ^{\circ}C]{H_2O_2,\ NaOH}$ HO–C₆H₄–OH + HCO_2H

芳基迁移

水解

参 考 文 献

1. Dakin, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1909**, *42*, 477.
2. Matsumoto, M.; Kobayashi, H.; Hotta, Y. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4740.
3. Zhu, J.; Beugelmans, R.; Bigot, A.; Singh, G. P.; Bois-Choussy, M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7401.
4. Guzman, J. A.; Mendoza, V.; Garcia, E.; Garibay, C. F.; Olivares, L. Z.; Maldonado, L. A. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 2121.
5. Jung, M. E.; Lazarova, T. I. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1553.
6. Varma, R. S.; Naicker, K. P. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 189.
7. Roy, A.; Reddy, K. R.; Mohanta, P. K.; Ila, H.; Junjappa, H. *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 3781.
8. Lawrence, N. J.; Rennison, D.; Woo, M.; McGown, A. T.; Hadfield, J. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 51.

Dakin–West 反应

α-氨基酸酰基化后经氮杂内酯中间体生成α-酰胺酮。

$$\mathrm{RCH(NH_2)CO_2H} \xrightarrow{\mathrm{Ac_2O}} \mathrm{RCH(NHAc)COCH_3}$$

噁唑酮（氮杂内酯）中间体

−CO_2

互变异构

参考文献

1. Dakin, H. D.; West, R. *J. Biol. Chem.* **1928**, *91*, 745.
2. Buchanan, G. L. *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 91. (Review).
3. Jung, M. E.; Lazarova, T. I. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1553.
4. Kawase, M.; Hirabayashi, M.; Koiwai, H.; Yamamoto, K.; Miyamae, H. *Chem. Commun.* **1998**, 641.
5. Kawase, M.; Okada, Y.; Miyamae, H. *Heterocycles* **1998**, *48*, 285.
6. Kawase, M.; Hirabayashi, M.; Kumakura, H.; Saito, S.; Yamamoto, K. *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, *48*, 114.

7. Kawase M.; Hirabayashi, M.; Saito, S. *Recent Res. Dev. Org. Chem.* **2001**, *4*, 283–293. (Review).
8. Fischer, R. W.; Misun, M. *Org. Proc. Res. Dev.* **2001**, *5*, 581.
9. Orain, D.; Canova, R.; Dattilo, M.; Kloppner, E.; Denay, R.; Koch, G.; Giger, R. *Synlett* **2002**, 1443.
10. Godfrey, A. G.; Brooks, D. A.; Hay, L. A.; Peters, M.; McCarthy, J. R.; Mitchell, D. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2623.

Danheiser 成环反应

α,β-不饱和酮和三甲基硅基丙二烯在 Lewis 酸存在下进行的生成三甲基硅基环戊基的成环反应。

$TiCl_4$, CH_2Cl_2

−75 °C, 82%

$-Cl^-$

1,2-硅基迁移

过渡态

参考文献

1. Danheiser, R. L; Carini, D. J.; Basak, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1604.
2. Danheiser, R. L; Carini, D. J.; Fink, D. M.; Basak, A. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 935.
3. Danheiser, R. L; Fink, D. M.; Tsai, Y.-M. *Org. Synth.* **1988**, *66*, 8.
4. Engler, T. A.; Agrios, K.; Reddy, J. P.; Iyengar, R. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 327.
5. Friese, J. C.; Krause, S.; Schafer, H. J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2683.

Darzens 缩水甘油酸酯缩合（反应）

碱催化下从α-卤代酯和羰基化合物生成α,β-环氧酯（缩水甘油酯）。

参 考 文 献

1. Darzens, G. *Compt. Rend.* **1904**, *139*, 1214.
2. Bauman, J. G.; Hawley, R. C.; Rapoport, H. *J. Org. Chem* . **1984**, *49*, 3791.
3. Takahashi, T.; Muraoki, M.; Capo, M.; Koga, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, *43*, 1821.
4. Ohkata, K.; Kimura, J.; Shinohara, Y.; Takagi, R.; Hiraga, Y. *Chem. Commun.* **1996**, 2411.
5. Takagi, R.i; Kimura, J.; Shinohara, Y.; Ohba, Y.; Takezono, K.; Hiraga, Y.; Kojima, S.; Ohkata, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 689.
6. Hirashita, T.; Kinoshita, K.; Yamamura, H.; Kawai, M.; Araki, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 825.
7. Shinohara, Y.; Ohba, Y.; Takagi, R.; Kojima, S.; Ohkata, K. *Heterocycles* **2001**, *55*, 9.
8. Arai, A.; Suzuki, Y.; Tokumaru, K.; Shioiri, T. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 833.
9. Davis, F. A.; Wu, Y.; Yan, H.; McCoull, W.; Prasad, K. R. *J. Org. Chem*. **2003**, *68*, 2410.

Davis 手性氮氧环丙烷试剂

手性的N-磺酸基氮氧环丙烷类化合物用于不对称羟基化反应等。

如，

参 考 文 献

1. Davis, F. A.; Vishwakarma, L. C.; Billmers, J. M.; Finn, J. *J. Org. Chem*. **1984**, *49*, 3241.
2. Davis, F. A.; Billmers, J. M.; Gosciniak, D. J.; Towson, J. C.; Bach, R. D. *J. Org. Chem*. **1986**, *51*, 4240.
3. Davis, F. A.; Chen, B.-C. *Chem. Rev*. **1992**, *92*, 919. (Review).
4. Davis, F. A.; ThimmaReddy, R.; Weismiller, M. C. *J. Am. Chem. Soc*. **1989**, *111*, 5964.
5. Davis, F. A.; Kumar, A.; Chen, B. C. *J. Org. Chem*. **1991**, *56*, 1143.
6. Davis, F. A.; Reddy, R. T.; Han, W.; Carroll, P. J. *J. Am. Chem. Soc*. **1992**, *114*, 1428.
7. Tagami, K.; Nakazawa, N.; Sano, S.; Nagao, Y. *Heterocycles* **2000**, *53*, 771.
8. Takeda, K.; Sawada, Y.; Sumi, K. *Org. Lett*. **2002**, *4*, 1031.

de Mayo 反应

从1，3-二酮产生的烯醇与烯烃经[2+2]光加成接着进行逆 Aldol 反应给出1，5-二酮。

O OH + CO_2Me $h\nu$ → O CO_2Me OH → O O CO_2Me

O OH + CO_2Me → O OH CO_2Me $h\nu$, [2 + 2] 环加成

头一尾直线排列

O O H CO_2Me 逆Aldol 环丁烷开裂 → O H O CO_2Me H^+ → O O CO_2Me

较少的位置异构体：

O OH + CO_2Me → O CO_2Me OH $h\nu$, [2 + 2] 环加成

头一头直线排列

O CO_2Me O H 逆Aldol 环丁烷开裂 → O H H^+ CO_2Me O → O CO_2Me O

参 考 文 献

1. de Mayo, P.; Takeshita, H.; Sattar, A. B. M. A. *Proc. Chem. Soc., London* **1962**, 119.
2. de Mayo, P. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 49. (Review).
3. Oppolzer, W. *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 1189. (Review).
4. Pearlman, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6398.
5. Kaczmarek, R.; Blechert, S. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2845.
6. Disanayaka, B. W.; Weedon, A. C. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2905.
7. Sato, M.; Abe, Y.; Takayama, K.; Sekiguchi, K.; Kaneko, C.; Inoue, N.; Furuya, T.; Inukai, N. *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 241.
8. Sato, M.; Sunami, S.; Kogawa, T.; Kaneko, C. *Chem. Lett* **1994**, 2191.
9. Quevillon, T. M.; Weedon, A. C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3939.
10. Blaauw, R. H.; Briere, J.-F.; de Jong, R.; Benningshof, J. C. J.; van Ginkel, A. E.; Fraanje, J.; Goubitz, K.; Schenk, H.; Rutjes, F. P. J. T.; Hiemstra, H. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 233.

Demjanov 重排

伯胺经重氮化后发生碳正离子重排为醇。

参 考 文 献

1. Demjanov, N. J.; Lushnikov, M. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1903**, *35*, 26.
2. Kotani, R. *J. Org. Chem*. **1965**, *30*, 350.
3. Diamond, J.; Bruce, W. F.; Tyson, F. T. *J. Org. Chem*. **1965**, *30*, 1840.
4. Alam, S. N.; MacLean, D. B. *Can. J. Chem*. **1965**, *43*, 3433.
5. Cooper, C. N.; Jenner, P. J.; Perry, N. B.; Russell-King, J.; Storesund, H. J.; Whiting, M. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 605.

6. Nakazaki, M.; Naemura, K.; Hashimoto, M. *J. Org. Chem*. **1983**, *48*, 2289.
7. Uyehara, T.; Kabasawa, Y.; Furuta, Toshiaki; K., T. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1986**, *59*, 539.
8. Fattori, D.; Henry, S.; Vogel, P. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1649.
9. Boeckman, R. K. *Org. Synth*. **1999**, *77*, 141.

Dess–Martin 过碘酸酯氧化（反应）

参考文献

1. Dess, P. B.; Martin, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 300.
2. Dess, P. B.; Martin, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5294.
3. Dess, P. B.; Martin, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277.
4. Ireland, R. E.; Liu, L. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2899.
5. Speicher, A.; Bomm, V.; Eicher, T. *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 588.
6. Chaudhari, S. S.; Akamanchi, K. G. *Synthesis* **1999**, 760.
7. Nicolaou, K. C.; Zhong, Y.-L.; Baran, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 622.
8. Jenkins, N. E.; Ware, R. W., Jr.; Atkinson, R. N.; King, S. B. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 947.
9. Promarak, V.; Burn, P. L. *Perkin I* **2001**, 14.
10. Wavrin, L.; Viala, J. *Synthesis* **2002**, 326.
11. Wellner, E.; Sandin, H.; Paakkonen, L. *Synthesis* **2003**, 223.
12. Langille, N. F.; Dakin, L. A.; Panek, J. S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 575.

Dieckmann 缩合（反应）

Dieckmann 缩合是 Claisen 缩合的分子内过程。

NaOEt

烯醇化形成

5-位外向进攻闭环

后处理

参 考 文 献

1. Dieckmann, W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 102.
2. Davis, B. R.; Garrett, P. J. *Comp. Org. Synth.* **1991**, 2, pp 806–829. (Review).
3. Toda, F.; Suzuki, T.; Higa, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 3521.
4. Shindo, M.; Sato, Y.; Shishido, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6507.
5. Balo, C.; Fernandez, F.; Garcia-Mera, X.; Lopez, C. *Org. Prep. Proced. Int.* **2001**, *32*, 563.
6. Deville, J. P.; Behar, V. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1403.
7. Ho, J. Z.; Mohareb, R. M.; Ahn, J. H.; Sim, T. B.; Rapoport, H. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 109.

Diels–Alder 反应

Diels–Alder 反应；反转电子要求的 Diels–Alder 反应，杂原子参与的 Diels–Alder 反应，都属于[4+2]一类协同过程的环加成反应。此处箭头所示的仅仅是说明。

正常的 Diels–Alder 反应

双烯体 + 亲双烯体 —Δ→ 加成物

EDG = 供电子基团；　　EWG = 吸电子基团；

如：

Danishefsky 二烯 + CO_2Et —Δ→ [Alder 内向规则]$^{\neq}$ → [ ] → 产物

反转电子要求的 Diels–Alder 反应

双烯体 + 亲双烯体 —Δ→ 加成物

如：

$\xrightarrow{\Delta}$

杂原子参与的 Diels–Alder 反应

a. 杂原子二烯与亲双烯加成

b. 二烯和杂原子亲双烯体加成

$\xrightarrow{\Delta}$

参 考 文 献

1. Diels, O.; Alder, K. *Justus Liebigs Ann. Chem*, **1928**, *460*, 98.
2. Oppolzer, W. In *Comprehensive Organic Synthesis;* Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon, **1991**, *Vol. 5*, 315–399. (Review).
3. Boger, D. L. In *Comprehensive Organic Synthesis;* Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon, **1991**, *Vol. 5*, 451–512. (Review).
4. Weinreb, S. M. In *Comprehensive Organic Synthesis;* Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon, **1991**, *Vol. 5*, 401–499. (Review).
5. Mehta, G.; Uma, R *Acc. Chem. Res*. **2000**, *33*, 278. (Review).
6. Jorgensen, K. A. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2000**, *39*, 3558.
7. Evans, D. A.; Johnson, J. S.; Olhava, E. J. *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, *122*, 1635.
8. Huang, Y.; Rawal, V. H. *Org. Lett*. **2000**, *2*, 3321.
9. Doyle, M. P.; Phillips, I. M.; Hu, W. *J. Am. Chem. Soc*. **2001**, *123*, 5366.
10. Placios, F.; Alonso, C.; Amezua, P.; Rubiales, G. *J. Org. Chem*. **2002**, *67*, 1941.
11. Richter, F.; Bauer, M.; Perez, C.; Maichle-Mössmer, C.; Maier, M. E. *J. Org. Chem*. **2002**, *67*, 2474.
12. Gainelli, G.; Galletti, P.; Giacomini, D.; Quintavalla, A. *Tetrahedron Lett*. **2003**, *44*, 93.

Dienone–phenol rearrangement 二烯酮－酚重排

酸促进的4，4-二取代环己二烯酮重排为3，4-二取代酚。

参 考 文 献

1. Shine, H. J. In *Aromatic Rearrangement:* Elsevier: New York, 1967, pp 55–68. (Review).
2. Schultz, A. G.; Hardinger, S. A. *J. Org. Chem*. **1991**, *56*, 1105.
3. Schultz, A. G.; Green, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *114*, 1824.
4. Hart, D. J.; Kim, A.; Krishnamurthy, R.; Merriman, G. H.; Waltos, A. M. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8179.
5. Frimer, A. A.; Marks, V.; Sprecher, M.; Gilinsky-Sharon, P. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1831.
6. Oshima, T.; Nakajima, Y.-i.; Nagai, T. *Heterocycles* **1996**, *43*, 619.
7. Draper, R. W.; Puar, M. S.; Vater, E. J.; Mcphail, A. T. *Steroids* **1998**, *63*, 135.
8. Banerjee, A. K.; Castillo-Melendez, J. A.; Vera, W.; Azocar, J. A.; Laya, M. S. *J. Chem. Res.*, *(S)* **2000**, 324.
9. Zimmerman, H. E.; Cirkva, V. *J. Org. Chem*. **2001**, *66*, 1839.

二-π-甲烷重排

1,4-二烯光解生成乙烯基环丙烷

1，4-二烯

乙烯基环丙烷

双自由基

双自由基

参考文献

1. Zimmerman, H. E.; Grunewald, G. L. *J. Am. Chem. Soc*. **1966**, *88*, 183.
2. Janz, K. M.; Scheffer, J. R. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8725.
3. Zimmerman, H. E.; Cirkva, V. *Org. Lett*. **2000**, *2*, 2365.
4. Tu, Y. Q.; Fan, C. A.; Ren, S. K.; Chan, A. S. C. *Perkin 1* **2000**, 3791.
5. Jimenez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *Chem. Commun.* **2000**, 2341.
6. Ihmels, H.; Mohrschladt, C. J.; Grimme, J. W.; Quast, H. *Synthesis* **2001**, 1175.
7. Altundas, R.; Dastan, A.; Unaldi, N. S.; Guven, K.; Uzun, O.; Balci, M. *Eur. J. Org. Chem*. **2002**, 526.
8. Zimmerman, H. E.; Chen, W. *Org. Lett*. **2002**, *4*, 1155.
9. Tanifuji, N.; Huang, H.; Shinagawa, Y.; Kobayashi, K. *Tetrahedron Lett*. **2003**, *44*, 751.

Doebner 反应

三组分反应生成喹啉。

空气氧化

$-2\,H$

$-H_2O$

参考文献

1. Doebner, O. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1887**, *242*, 256.
2. Allen, C. F. H.; Spangler, F. W.; Webster, E. R. *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 17.
3. Nitidandhaprabhas, O. *Nature* **1966**, *212*, 5061.

4. Herbert, R. B.; Kattah, A. E.; Knagg, E. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7119.
5. Mitra, A. K.; De, A.; Karchaudhuri, N. *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 573.

Doebner-von Miller 反应

Doebner-von 反应是 Skraup 喹啉合成法（P. 378）的另一种形式。因此，后者的机理也适用于前者。下面所示的另一种机理基于这样一个事实，即事先（另外）加入亚胺（Schiff碱）也给出 2-甲基喹啉。

HCl 或 ZnCl$_2$

[2 + 2] 环加成

B:

H$^+$

空气氧化

– 2 H

参 考 文 献

1. Doebner, O.; von Miller, W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2464.
2. Eisch, J. J.; Dluzniewski, T. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1269.
3. Zhang, Z. P.; Tillekeratne, L. M. V.; Hudson, R. A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5133.
4. Matsugi, M.; Tabusa, F.; Minamikawa, J.-i. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8523.
5. Fürstner, A.; Thiel, O. R.; Blanda, G. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3731.
6. Kavitha, J.; Vanisree, M.; Subbaraju, G. V. *Indian J. Chem., Sect. B* **2001**, *40B*, 522.
7. Li, X.-G.; Cheng, X.; Zhou, Q.-L. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 2477.

Doering-LaFlamme 丙二烯合成

烯烃用溴仿及烷氧化物处理后生成的同碳二溴环丙烷再反应生成丙二烯。

$CHBr_3$ / $(CH_3)COK$; Na

Br₃C–H + ⁻O*t*-Bu → HO*t*-Bu + ⁻CBr₂–Br

– Br⁻ ; α-消除 → :CBr₂ ≡ ⁺⁻CBr₂

卡宾

Na(0)

NaBr +

参考文献

1. Doering, W. von E.; LaFlamme, P. M. *Tetrahedron* **1958**, *2*, 75.
2. Skattebol, L. *Tetrahedron Lett*. **1961**, 167.
3. Christl, M.; Braun, M.; Wolz, E.; Wagner, W. *Ber*. **1994**, *127*, 1137.
4. Magid, R. M.; Jones, M., Jr. *Tetrahedron* **1997**, *53*, xiii-xvi (Preface).

Dornow－Wiehler 异噁唑合成

芳香醛和 α-硝基酯缩合生成异噁唑。有意思的是，异噁唑环上的氮原子是来自于硝基的。

哌啶

EtOH, reflux

烯醇形成

$-H_2O$

Michael 加成

$-BH^+NO_2^-$

互变异构

氮酸酯

环化

质子化

$- H_2O$

参 考 文 献

1. Domow, A.; Wiehler, G. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1952**, *578*, 113.
2. Domow, A.; Wiehler, G. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1952**, *578*, 122.
3. Umezawa, S.; Zen, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 1150.

Dötz 反应

从烯基烷氧基铬卡宾化物（Fischer 卡宾）和炔烃生成$Cr(CO)_3$配位的氢醌。

$(CO)_5Cr$ + R—≡—R →(Δ) HO…$Cr(CO)_3$…O, R, R

$(CO)_5Cr$ →(Δ, −CO) $(CO)_4Cr$ →(炔烃配位, R—≡—R)

$(CO)_4Cr$ →(环加成) $(CO)_4Cr$ 金属杂环丁烯 →(CO 插入)

$(CO)_4Cr$ 金属杂环戊酮 →(碎片化) $Cr(CO)_4$ 铬-乙烯酮 →(电环化)

H H, O, R, R, $(CO)_4Cr$ →(烯醇化, −CO) HO, $Cr(CO)_3$, O, R, R

参 考 文 献

1. Dötz, K. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644.
2. Wulff, W. D.; Tang, P.; Mccallum, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7677.
3. Wulff, W. D. In *Advances in Metal-Organic Chemistry*; Liebeskind, L. S., Ed.; JAI Press, Greenwich, CT; 1989; Vol. 1. (Review).
4. Wulff, W. D. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon Press: Oxford, UK, 1995; Vol. 12. (Review).
5. Torrent, M. *Chem. Commun.* **1998**, 999.
6. Torrent, M.; Sola, M.; Frenking, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439. (Review).
7. Jackson, T. J.; Herndon, J. W. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3859.
8. Sola, M.; Duran, M.; Torrent, M. *Catalysis Metal Complexes* **2002**, *25*, 269.

Dowd 扩环反应

2-卤代甲基环酮径自由基参与的扩环反应

Bu$_3$SnH, AIBN

PhH, ref.

CO_2CH_3

CO_2CH_3

Δ

均裂

N_2↑ + 2 •

AIBN

n-Bu$_3$Sn—H

n-Bu$_3$Sn• + H

• SnBu$_3$

Br

Bu$_3$SnBr

CO_2CH_3

CO_2CH_3

H—SnBu$_3$

CO_2CH_3

由相邻的酮羰基所产生在这个裂分模式中的环丙基氧自由基中间体碎片而生成的叔自由基因共振效应得到稳定。

CO_2CH_3 + Bu$_3$Sn•

参 考 文 献

1. Dowd, P.; Choi, S.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *109*, 3493.
2. Beckwith, A. L. J.; O'Shea, D. M.; Gerba, S.; Westwood, S. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 666.

3. Beckwith, A. L. J.; O'Shea, D. M.; Gerba, S.; Westwood, S. W. *J. Am. Chem. Soc*. **1988**, *110*, 2565.
4. Dowd, P.; Choi, S.-C. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 77.
5. Dowd, P.; Choi, S.-C. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6129.
6. Dowd, P.; Choi, S.-C. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4847.
7. Bowman, W. R.; Westlake, P. J. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4027.
8. Wang, C.; Gu, X.; Yu, M. S.; Curran, D. P. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8355.
9. Hasegawa, E.; Kitazume, T.; Suzuki, K.; Tosaka, E. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4059.
10. Hasegawa, E.; Yoneoka, A.; Suzuki, K.; Kato, T.; Kitazume, T.; Yanagi, K. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12957.
11. Kantorowski, E. J.; Kurth, M. J. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3859. (Review).
12. Sugi, M.; Togo, H. *Tetrahedron* **2002**, *57*, 3171.

Dutt–Wormall 反应

磺酰胺和从胺而生成的重氮盐反应生成叠氮化物。

$$\text{ArNH}_2 \xrightarrow{\text{HNO}_2} \text{ArN}_2^+ \xrightarrow[\text{2. }^-\text{OH}]{\text{1. TsNH}_2} \text{ArN}_3$$

$$\text{HO–N=O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{HO–N=O} + \text{H}_2\overset{+}{\text{O}}\text{–N=O} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{O=N–O–N=O}$$

$$\text{O=N–O–N=O} + \text{ArNH}_2 \xrightarrow{-\text{NO}_2^-} \text{Ar–NH–N=O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Ar–NH–N=}\overset{+}{\text{O}}\text{H}$$

$$\xrightarrow{\text{H}^+} \text{Ar–N=N–OH}_2^+ \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{Ar–}\overset{+}{\text{N}}\text{≡N} + \text{H}_2\text{N–SO}_2\text{–C}_6\text{H}_4\text{–CH}_3$$

$$\longrightarrow \text{Ar–N=N–NH–SO}_2\text{–Tol} \;(^-\text{OH}) \longrightarrow \text{Ar–}\overset{-}{\text{N}}\text{–N=N–SO}_2\text{–Tol} \longrightarrow$$

$$^-\text{O–SO–Tol} + \text{Ar–}\overset{-}{\text{N}}\text{–}\overset{+}{\text{N}}\text{≡N} \longleftrightarrow \text{Ar–N=}\overset{+}{\text{N}}\text{=}\overset{-}{\text{N}} \longleftrightarrow \text{ArN}_3$$

参考文献

1. Dutt, J. C.; Whitehead, H. R.; Wormall, A. *J. Chem. Soc.* **1921**, *119*, 2088.
2. Bretschneider, H.; Rager, H. *Monatsh*. **1950**, *81*, 970.
3. Laing, I. G. In *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds IIIC* **1973**, 107. (Review).

Eglinton 反应

终端炔烃在化学计量(常常过量)$Cu(OAc)_2$促进下发生的氧化偶联反应。另一类Glaser偶联反应见第160页。

$$R-\equiv-H \xrightarrow[Py/MeOH]{Cu(OAc)_2} R-\equiv-\equiv-R$$

$$R-\equiv-H \xrightarrow{Py} C_5H_5NH^+ + R-\equiv^- \xrightarrow{Cu(OAc)_2}$$

$$R-\equiv\cdot \;+\; \cdot\equiv-R \xrightarrow{\text{二聚}} R-\equiv-\equiv-R$$

参 考 文 献

1. Eglinton, G.; Galbraith, A. R. *Chem. Ind.* **1956**, 737.
2. Behr, O. M.; Eglinton, G.; Galbraith, A. R.; Raphael, R. A. *J. Chem. Soc.* **1960**, 3614.
3. Eglinton, G.; McRae, W. *Adv. Org. Chem.* **1963**, *4*, 225. (Review).
4. Altmann, M.; Friedrich, J.; Beer, F.; Reuter, R.; Enkelmann, V.; Bunz, U. H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1427.
5. Srinivasan, R.; Devan, B.; Shanmugam, P.; Rajagopalan, K. *Indian J. Chem., Sect. B* **1997**, *36B*, 123.
6. Nakanishi, H.; Sumi, N.; Aso, Y.; Otsubo, T. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8632.
7. Müller, T.; Hulliger, J.; Seichter, W.; Weber, E.; Weber, T.; Wübbenhorst, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 54.
8. Märkl, G.; Zollitsch, T.; Kreimeier, P.; Prinzhorn, M.; Reithinger, S.; Eibler, E. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3806.
9. Fabian, K. H. H.; Lindner, H.-J.; Nimmerfroh, N.; Hafner, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3402.
10. Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632. (Review).
11. Inouchi, K.; Kabashi, S.; Takimiya, K.; Aso, Y.; Otsubo, T. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2533.

Eschenmoser 偶联反应

从硫酰胺和烷基卤生成烯胺。

1. X⌒R[3]
2. 碱，亲硫体

硫酰胺

如：

1. $BrCH_2CO_2CH_3$
2. PPh_3, Et_3N, 90%

参 考 文 献

1. Roth, M.; Dubs, P.; Götschi, E.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 710.
2. Peterson, J. S.; Fels, G.; Rapoport, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4539.
3. Shiosaki, K. In *Comprehensive Organic Synthesis;* Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon, **1991**, *Vol. 2*, 865–892. (Review).
4. Levillain, J.; Vazeux, M. *Synthesis* **1995**, 56.
5. Mulzer, J.; List, B.; Bats, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5512.
6. Hodgkinson, T. J.; Kelland, L. R.; Shipman, M.; Vile, J. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6029.
7. Ye, I.-H.; Choung, W.-K.; Kim, K. H.; Ha, D.-C. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2000**, *21*, 1169.

Eschenmoser–Tanabe 碎片化（反应）

α,β-环氧酮经α,β-环氧砜腙中间体发生的碎片化反应。

1. H_2O_2, ^-OH
2. H_2NNHSO_2Ar, H^+
3. ^-OH

^-O-OH

H_2NNHSO_2Ar, H^+

$N-SO_2Ar$

^-OH

$+ \ ^-SO_2Ar \ + \ N_2\uparrow$

参考文献

1. Eschenmoser, A.; Felix, D.; Ohloff, G. *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 708.
2. Tanabe, M.; Crowe, D. F.; Dehn, R. L. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3943.
3. Felix, D.; Müller, R. K.; Horn, U.; Joos, R.; Schreiber, J.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1276.
4. Batzold, F. H.; Robinson, C. H. *J. Org. Chem*. **1976**, *41*, 313.
5. Chinn, L. J.; Lenz, G. R.; Choudary, J. B.; Nutting, E. F.; Papaioannou, S. E.; Metcalf, L. E.; Yang, P. C.; Federici, C.; Gauthier, M. *Eur. J. Org. Chem* . **1985**, *20*, 235.
6. Dai, W.; Katzenellenbogen, J. A. *J. Org. Chem* . **1993**, *58*, 1900.
7. Abad, A.; Arno, M.; Agullo, C.; Cunat, A. C.; Meseguer, B.; Zaragoza, R. J. *J. Nat. Prod.* **1993**, *56*, 2133.
8. Mueck-Lichtenfeld, C. *J. Org. Chem* . **2000**, *65*, 1366.

Étard 反应

用铬酰氯氧化芳(基)甲基为相应的芳基醛。

CrO_2Cl_2

Étard 络合物

CrO_2Cl_2

$- Cl^-$

Cl-Cr—OH

参 考 文 献

1. Étard, A. L. *Compt. Rend.* **1880**, *90*, 524.
2. Hartford, W. H.; Darrin, M. *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 1. (Review).
3. Rocek, J. *Tetrahedron Lett.* **1962**, 135.
4. Wiberg, K. B.; Marshall, B.; Foster, G. *Tetrahedron Lett.* **1962**, 345.
5. Necsoiu, I.; Balaban, A. T.; Pascaru, I.; Sliam, E.; Elian, M.; Nenitzescu, C. D. *Tetrahedron* **1963**, *19*, 1133. (Mechanism Discussion).
6. Rentea, C. N.; Necsoiu, I.; Rentea, M.; Ghenciulescu, A.; Nenitzescu, C. D. *Tetrahedron* **1966**, *22*, 3501.
7. Schildknecht, H.; Hatzmann, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 293.
8. Duffin, H. C.; Tucker, R. B. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 6999.
9. Schiketanz, I. I.; Hanes, A.; Necsoiu, I. *Rev. Roum. Chim.* **1977**, *22*, 1097.
10. Schiketanz, I. I.; Badea, F.; Hanes, A; Necsoiu, I. *Rev. Roum. Chim.* **1984**, *29*, 353.
11. Luzzio, F. A.; Moore, W. J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 512.

Evans aldol 反应

用 Evans 手性螯合剂，即酰基噁唑酮进行不对称醇醛缩合。

1. Bu_2BOTf, R_3N
2. PhCHO, – 78 °C

Bu_2B–OTf

R_3N:

Z-(O)- 硼烯醇形成

PhCHO

aldol 缩合

后处理

参考文献

1. Evans, D. A.; Bartroli, J.; Shih, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2127.
2. Evans, D. A.; McGee, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2876.
3. Allin, S. M.; Shuttleworth, S J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8023.
4. Ager, D. J.; Prakash, I.; Schaad, D. R. *Aldrichimica Acta* **1997**, *30*, 3. (Review).
5. Braddock, D. C.; Brown, J. M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 3591.
6. Lu, Y.; Schiller, P. W. *Synthesis* **2001**, 1639.
7. Li, G.; Xu, X.; Chen, D.; Timmons, C.; Carducci, M. D.; Headley, A. D. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 329.

8. Williams, D. R.; Patnaik, S.; Clark, M. P. *J. Org. Chem* **2001**, *66*, 8463.
9. Matsushima, Y.; Itoh, H.; Nakayama, T.; Horiuchi, S.; Eguchi, T.; Kakinuma, K. *J. Chem. Soc., Perkin 1* **2002**, 949.
10. Guerlavais, V.; Carroll, P. J.; Joullie, M. M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 675.

Favorskii 重排和 Quasi-Favorskii 重排

Favorskii 重排

α-卤代酮经碱性催化重排为酯。

$^{-}$OR

HOR +

环丙酮中间体

HOR

+ $^{-}$OR

Quasi-Favorskii 重排

[1,2]-迁移

CO_2H

非烯醇化的酮

参 考 文 献

1. Favorskii, A. *J. Prakt. Chem.* **1895**, *51*, 533.
2. Chenier, P. J. *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 286.

3. Barreta, A.; Waegill, B. In *Reactive Intermediates*; Abramovitch, R. A., ed.; Plenum Press: New York, **1982**, pp 527–585. (Review).
4. Gambacorta, A.; Turchetta, S.; Bovivelli, P.; Botta, M. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 9097.
5. El-Wareth, A.; Sarhan, A. O.; Hoffmann, H. M. R. *J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg.* **1997**, *339*, 390.
6. Dhavale, D. D.; Mali, V. P.; Sudrik, S. G.; Sonawane, H. R. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 16789.
7. Braverman, S.; Cherkinsky, M.; Kumar, E. V. K. S.; Gottlieb, H. E. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4521.
8. Mamedov, V. A.; Tsuboi, S.; Mustakimova, L. V.; Hamamoto, H.; Gubaidullin, A. T.; Litvinov, I. A.; Levin, Y. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *36*, 911.
9. Muldgaard, L.; Thomsen, I. B.; Hazell, R. G.; Bols, M. *J. Chem. Soc., Perkin I* **2002**, 1297.
10. Harmata, M.; Bohnert, G.; Kurti, L.; Barnes, C. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2347. (quasi-Favorskii rearrangement).
11. Harmata, M.; Bohnert, G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 59. (quasi-Favorskii rearrangement).

Feist–Bénary 呋喃合成

α-卤代酮和β-酮酯在吡啶存在下反应生成呋喃。

参 考 文 献

1. Feist, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1537.
2. Bénary, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 489.
3. Bisagni, E.; Marquet, J. P.; Andre-Louisfert, J.; Cheutin, A.; Feinte, F. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2796.
4. Cambie, R. C.; Moratti, S. C.; Rutledge, P. S.; Woodgate, P. D. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1923.
5. Calter, M.; Zhu, C. *Abstr. Pap.-Am. Chem. Soc.* **2001**, 221st ORGN -574.
6. Calter, M.; Zhu, C. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 205.
7. Calter, M.; Zhu, C.; Lachicotte, R. J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 20.

Ferrier 重排

Lewis 酸（如 $BF_3 \cdot OEt_2$, $SnCl_4$, 等）促进的不饱和碳水化合物的重排。

由于异头效应而有利于 a 键加成。

参 考 文 献

1. Ferrier, R. J. *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 974.
2. Ferrier, R. J. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. I* **1979**, 1455.
3. Fraser-Reid, B. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 57.
4. Paquette, L. A. *Recent Res. Dev. Chem. Sci.* **1997**, *1*, 1.
5. Smith, A. B., III; Verhoest, P. R.; Minbiole, K. P.; Lim, J. J. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 909.
6. Babu, B. S.; Balasubramanian, K. K. *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 4299.
7. Taillefumier, C.; Chapleur, Y. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 708.
8. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Murthy, C. V. S. R.; Kumar, G. M. *Synlett* **2000**, 1450.
9. Abdel-Rahman, A. A.-H.; Winterfeld, G. A.; Takhi, M.; Schmidt, R. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 713.
10. Swamy, N. R.; Venkateswarlu, Y. *Synthesis* **2002**, 598.
11. Lin, H.-C.; Yang, W.-B.; Gu, Y.-F.; Chen, C.-Y.; Wu, C.-Y.; Lin, C.-H. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1087.
12. Shimizu, M.; Iwasaki, Y.; Shibamoto, Y.; Sato, M.; DeLuca, H. F.; Yamada, S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 809.

Finkelstein反应

烷基卤和另一个卤化物之间发生的S_N2取代反应

$$R\text{-}CH_2\text{-}Cl \xrightarrow[\text{丙酮, ref.}]{\text{过量KI}} R\text{-}CH_2\text{-}I + KCl$$

$$I^- + R\text{-}CH_2\text{-}Cl \xrightarrow{S_N2} I\text{-}CH_2\text{-}R + Cl^-$$

参 考 文 献

1. Finkelstein, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528.
2. Henne, A. L. *Org. React.* **1944**, *2*, 49–93. (Review).
3. "An abnormal Finkelstein reaction" Smith, W. B.; Branum, G. D. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *22*, 2055.
4. Landin, D.; Albanese, D.; Mottadelli, S.; Penso, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 2309.
5. Zoller, T.; Uguen, D.; De Cian, A.; Fisher, J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8089.
6. Mathews, D. P.; Green, J. E.; Shuker, A. J. *J. Comb. Chem.* **2000**, *2*, 119.
7. Creemers, A. F. L.; Lugtenburg, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6324.
8. "An aromatic Finkelstein reaction" Klapars, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14844.

Fischer–Hepp 重排

N-亚硝基苯胺转化为对亚硝基苯胺。参见 Orton 重排。

HCl

质子化

NO^+ 分子内迁移

$-H^+$

参 考 文 献

1. Fischer, O.; Hepp, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 2991.
2. Drake, N. L.; Winkler, H. J. S.; Kraebel, C. M.; Smith, T. D. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1026.
3. Baliga, B. T. *J. Org. Chem.* **1970**, *435*, 2031.
4. Williams, D. L. H. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1343.
5. Biggs, I. D.; Williams, D. L. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 691.
6. Biggs, I. D.; Williams, D. L. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 44.
7. Williams, D. L. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 801.
8. Lunn, G.; Sansone, E. B.; Keefer, L. K. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3470.
9. Kyziol, J. B. *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, 1301.
10. Morris, P. I. *Chem. Ind.* **1999**, 968.

Fischer 吲哚合成

芳香腙环化后生成吲哚。

苯肼 + $R^1CH_2COR^2$ → 苯腙

$ZnCl_2$ → 吲哚 + NH_3

1. [3,3]-σ重排
2. H^+

双亚胺

互变异构

H^+ 迁移

参 考 文 献

1. Fischer, E.; Jourdan, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2241.
2. Robinson, B. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 227. (Review).
3. Ishii, H. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 275. (Review).
4. Robinson, B. *The Fisher Indole Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, NY, 1982. (Review).
5. Hughes, D. L.; Zhao, D. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 228.
6. Hughes, D. L. *Org. Prep. Proc. Int.* **1993**, *25*, 607.
7. Bhattacharya, G.; Su, T.-L.; Chia, C.-M.; Chen, K.-T. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 426.
8. Kozmin, S. A.; Iwama, T.; Huang, Y.; Rawal, V. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4628.
9. Pete, B.; Parlagh, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2537.

Fischer–Speier 酯化（反应）

又常称为 Fischer 酯化反应，是醇和羧酸在质子酸催化下的酯化反应。

$$RCOOH + R^1\text{–}OH \xrightarrow{\text{cat. HCl}} RCOOR^1$$

质子化　亲核加成　$-H^+$　H^+　$-H_2O, -H^+$

参考文献

1. Fischer, E.; Speier, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 3252.
2. Hardy, J. P.; Kerrin, S. L.; Manatt, S. L. *J. Org. Chem*. **1973**, *38*, 4196.
3. Fujii, T.; Yoshifuji, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, *26*, 2253.
4. Pcolinski, M. J.; O'Mathuna, D. P.; Doskotch, R. W. *J. Nat. Prod.* **1978**, *58*, 209.
5. Kai, T.; Sun, X.-L.; Tanaka, M.; Takayanagi, H.; Furuhata, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1996**, *44*, 208.
6. Birney, D. M.; Starnes, S. D. *J. Chem. Educ*. **1996**, *76*, 1560.
7. Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, K. L. T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, J. H., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962.

Fleming 氧化（反应）

参见 Tamao–Kumada 氧化

1. HX
2. $ArCO_3H$，碱
3. 水解

构型保留

H⁺

X⁻

β-碳正离子被硅基团稳定

– HX

– $ArCO_2^-$

水解

HO O Ar O Si O O O R R^1 → O$^-$ H$^+$ R R^1 —酸性/后处理→ OH R R^1

参 考 文 献

1. Fleming, I.; Henning, R.; Plaut, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 29.
2. Fleming, I.; Sanderson, P. E. J. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4229.
3. Fleming, I.; Dunogues, J.; Smithers, R. *Org. React.* **1989**, *37*, 57. (Review).
4. Jones, G. R.; Landais, Y. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7599.
5. Hunt, J. A.; Roush, W. R. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1112.
6. Knölker, H.-J.; Jones, P. G.; Wanzl, G. *Synlett* **1997**, 613.
7. Barrett, A. G. M.; Head, J.; Smith, M. L.; Stock, N. S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6005.
8. Lee, T. W.; Corey, E. J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3337.
9. Rubin, M.; Schwier, T.; Gevorgyan, V. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1936.
10. Boulineau, F. P.; Wei, A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2281.
11. Jung, M. E.; Piizzi, G. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2572.

Forster 反应

从 α-羟亚氨基(肟基)酮生成 α-重氮酮。

$$\xrightarrow[NaOCl]{NH_4OH}$$

HO-Cl + :NH_3 ⟶ Cl—NH_2

氯胺

$H_2\ddot{N}$—Cl

NH-Cl

或者：

H_2N-Cl

参考文献

1. Forster, M. O. *J. Chem. Soc.* 1915, *107*, 260.
2. Meinwald, J.; Gassman, P. G.; Miller, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, *81*, 4751.
3. Rundel, W. *Angew. Chem.* 1962, *74*, 469.
4. Huneck, S. *Chem. Ber*, 1965, *98*, 3204.

5. Overberger, C. G.; A nselme, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1405.
6. Van Leusen, A. M.; Strating, J.; Van Leusen, D. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 5207.
7. L'abbe, G.; Dekerk, J. P.; Deketele, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 588.
8. L'abbe, G.; Luyten, I.; Toppet, S. *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 713.

Frater–Seebach 烷基化（反应）

β－羟基酸酯的不对称烷基化。

参 考 文 献

1. Frater, G.; Muller, U.; Gunter, W. *Tetrahedron* **1984**, *48*, 1269.
2. Seebach, D.; Imwinkelried, R.; Weber, T. *Modern Synth. Method* **1986**, *4*, 125. (Review).
3. Heathcock, C. H.; Kath, J. C.; Ruggeri, R. B. *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 1120.
4. Davenport, R. J.; Watson, R. J. *Tetrahedron Lett*. **2000**, *41*, 7983.
5. Sefkow, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 987.
6. Sefkow, M. *J. Org. Chem*. **2001**, *66*, 2343.
7. Sefkow, M.; Kelling, A.; Schilde, U. *Tetrahedron Lett*. **2001**, *42*, 5101.
8. Breit, B.; Zahn, S. K. *J. Org. Chem*. **2001**, *66*, 4870.

Friedel–Crafts 反应

Friedel–Crafts 酰基化反应：

络合

酰基正离子

亲电取代

芳构化

Friedel–Crafts 烷基化反应：

烷基正离子

参考文献

1. Friedel, P.; Crafts, J. M. *Compt. Rend.* **1877**, *84*, 1392.
2. Pearson, D. E.; Buehler, C. A. *Synthesis* **1972**, 533.
3. Gore, P. H. *Chem. Ind.* **1974**, 727.
4. Chevrier, B.; Weis, R. *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 12.
5. Schriesheim, A.; Kirshenbaum, I. *Chemtech* **1978**, *8*, 310.

6. Ottoni, O.; Neder, A. V. F.; Dias, A. K. B.; Cruz, R. P. A.; Aquino, L. B. *Org. Lett.* **2000**, *3*, 1005.
7. Fleming, I. *Chemtracts: Org. Chem.* **2001**, *14*, 405. (Review).
8. Le Roux, C.; Dubac, J. *Synlett* **2002**, 181.
9. Sefkow, M.; Buchs, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 193.

Friedländer 合成

邻胺基苯甲醛与醛或酮在 NaOH 存在下生成喹啉。

参 考 文 献

1. Friedländer, P. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 2572.
2. Cheng, C.-C.; Yan, S.-J. *Org. Recat.* **1982**, *28*, 37. (Review).
3. Thummel, R. P. *Synlett* **1992**, 1.
4. Riesgo, E. C.; Jin, X.; Thummel, R. P. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3017.
5. Mori, T.; Imafuku, K.; Piao, M.-Z.; Fujimori, K. *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 841.
6. Ubeda, J. I.; Villacampa, M.; Avendano, C. *Synthesis* **1998**, 1176.
7. Bu, X.; Deady, L. W. *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 4223.
8. Strekowski, L.; Czarny, A.; Lee, H. *J. Fluorine Chem.* **2000**, *104*, 281.
9. Chen, J.; Deady, L. W.; Desneves, J.; Kaye, A. J.; Finlay, G. J.; Baguley, B. C.; Denny, W. A. *Bioorg. Med. Chem.* **2000**, *8*, 2461.

10. Gladiali, S.; Chelecci, G.; Mudadu, M. S.; Gastaut, M.-A.; Thummel, R. P. *J. Org. Chem*. **2001**, *66*, 400.
11. Hsiao, Y.; Rivera, N. R.; Yasuda, N.; Highes, D. L.; Reider, P. J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1102, 1243.
12. Dormer, P. G.; Eng, K. K.; Farr, R. N.; Humphrey, G. R.; McWilliams, J. C.; Reider, P. J.; Sager, J. W.; Volante, R. P. *J. Org. Chem* . **2003** , *68*, 467.
13. Arcadi, A.; Chiarini, M.; Di Giuseppe, S.; Marinelli, F. *Synlett* **2003**, 203.

Fries 重排

Lewis酸催化下酚酯重排为2-或4-酰基酚。

$AlCl_3$

和/或

$AlCl_3$

螯合

$Cl_3\bar{A}l$

C—O 键碎裂

$\bar{A}lCl_3$

酚基铝化物 酰基正离子

$\bar{A}lCl_3$

H^+

$\bar{A}lCl_3$

H^+

参考文献

1. Fries, K.; Fink, G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 4271.
2. Martin, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 983–8. (Review).
3. Martin, R. *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, *24*, 369.
4. Trehan, I. R.; Brar, J. S.; Arora, A. K.; Kad, G. L. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 324.
5. Harjani, J. R.; Nara, S. J.; Salunkhe, M. M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1979.

6. Focken, T.; Hopf, H.; Snieckus, V.; Dix, I.; Jones, P. G. *Eur. J. Org. Chem*. **2001**, 2221.
7. Kozhevnikova, E. F.; Derouane, E. G.; Kozhevnikov, I. V. *Chem. Commun.* **2002**, 1178.
8. Clark, J. H.; Dekamin, M. G.; Moghaddam, F. M. *Green Chem*. **2002**, *4*, 366.
9. Sriraghavan, K.; Ramakrishnan, V. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1791.

Fritsch-Buttenberg-Wiechell 重排

1,1-二芳基-2-卤代乙烯用碱处理经亚烷基卡宾中间体转变为二芳基乙炔。

R H 碱 R[1]—≡—R
R[1] X

一个异化例子：

Br Br *n*-BuLi Bu—≡—≡—≡—Bu
Bu Bu

Bu⁻ Br Br 卤素—金属交换 Li Br
Bu Bu Bu Bu

α-消除 −Br⁻
Bu Bu Bu Bu

亚烷基（类）卡宾

1,2-迁移 Bu—≡—≡—≡—Bu

参考文献

1. Fritsch, P. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *272*, 319.
2. Koebrich, G.; Merkel, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 243.
3. Sket, B.; Zupan, M.; Pollak, A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 783.
4. Sket, B.; Zupan, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 752.
5. Hebda, C.; Szykula, J.; Orpiszewski, J.; Foehlisch, B. *Monat. Chem.* **1991**, *122*, 1029.
6. Creton, I.; Rezaei, H.; Marek, I.; Normant, J. F. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1899.
7. Rezaei, H.; Yamanoi, S.; Chemla, F.; Normant, J. F. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 419.
8. Eisler, S.; Tykwinski, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10736.
9. Chernick, E. T.; Eisler, S.; Tykwinski, R. R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8575.
10. Shi, S., Annabelle, L. K.; Chernick, E. T.; Eisler, S.; Tykwinski, R. R. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1339.

Fujimoto-Belleau 反应

烯醇内酯与格氏试剂反应生成环状α-取代-α,β-不饱和酮。是对 Robinson 环化反应的另一种选择。

R⌒MgX

亲核加成

开环

异构化

互变异构

Robinson 环合

E1cb

参考文献

1. Fujimoto, C. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1856.
2. Weill-Raynal, J. *Synthesis* **1969**, 49.
3. Heys, J. R.; Senderoff, S. G. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4702.
4. Aloui, M.; Lygo, B.; Trabsa, H. *Synlett* **1994**, 115.
5. Revial, G.; Jabin, I.; Redolfi, M.; Pfau, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1683.

Fukuyama 胺合成

用2，4-二硝基苯磺酰氯将伯胺转变为仲胺。

1. R^1NH_2, pyr.
2. R^2OH, PPh_3, DEAD
3. $HSCH_2CO_2H$

R^1–NH–R^2 + SO_2

$-H^+$

R^2OH, PPh_3

DEAD

机理请见Mitsunobu反应 (p.265)。

S_NAr

Meisenheimer 络合物

+ SO_2

参考文献

1. Fukuyama, T.; Jow, C.-K.; Cheung, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6373.
2. Fukuyama, T.; Cheung, M.; Jow, C.-K.; Hidai, Y.; Kan, T. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5831.
3. Yang, L.; Chiu, K. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7307.
4. Piscopio, A. D.; Miller, J. F.; Koch, K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2667.
5. Bolton, G. L.; Hodges, J. C. *J. Comb. Chem.* **1999**, *1*, 130.
6. Lin, X.; Dorr, H.; Nuss, J. M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3309.
7. Amssoms, K.; Augustyns, K.; Yamani, A.; Zhang, M.; Haemers, A. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 319.

Gabriel 合成

用邻苯二甲酰亚胺的钾盐和烷基卤合成伯胺。

1. R—X
2. $^-$OH

H_2N-R + 邻苯二甲酸

S_N2

水解

参 考 文 献

1. Gabriel, S. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 2224.
2. Press, J. B.; Haug, M. F.; Wright, W. B., Jr. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 837.
3. Slusarska, E.; Zwierzak, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 402.
4. Han, Y.; Hu, H. *Synthesis* **1990**, 122.
5. Ragnarsson, U.; Grehn, L. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 285. (Review).
6. Toda, F.; Soda, S.; Goldberg, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 2357.
7. Khan, M. N. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8063.
8. Mamedov, V. A.; Tsuboi, S.; Mustakimova, L. V.; Hamamoto, H.; Gubaidullin, A. T.; Litvinov, I. A.; Levin, Y. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *36*, 911.
9. Iida, K.; Tokiwa, S.; Ishii, T.; Kajiwara, M. *J. Labeled. Compd. Radiopharm.* **2002**, *45*, 569.

Gassman 吲哚合成

Et$_3$N

S_N2

Et$_3$N

锍离子

[2,3]-σ重排

Et$_3$N:

H–$\overset{+}{N}$Et$_3$

Et$_3$N:

参 考 文 献

1. Gassman, P. G.; van Bergen, T. J.; Gilbert, D. P.; Cue, B. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5495, 5508, 5512.
2. Ishikawa, H.; Uno, T.; Miyamoto, H.; Ueda, H.; Tamaoka, H.; Tominaga, M.; Nakagawa, K. *Chem. Pharm. Bull*. **1990**, *38*, 2459.
3. Wierenga, W. *J. Am. Chem. Soc*. **1981**, *103*, 5621.
4. Smith, A. B., III; Sunazuka, T.; Leenay, T. L.; Kingery-Wood, J. *J. Am. Chem. Soc*. **1990**, *112*, 8197.
5. Smith, A. B., III; Kingery-Wood, J.; Leenay, T. L.; Nolen, E. G.; Sunazuka, T. *J. Am. Chem. Soc*. **1992**, *114*, 1438.
6. Savall, B. M.; McWhorter, W. W.; Walker, E. A. *J. Org. Chem*. **1996**, *61*, 8696.

Gattermann-Koch 反应

CO 和 HCl、$AlCl_3$ 高压下在芳环发生的甲酰化反应。

$$C_6H_6 + CO + HCl \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{AlCl_3} C_6H_5CHO$$

酰基正离子

参考文献

1. Gattermann, L.; Koch, J. A. *Ber.* **1897**, *30*, 1622.
2. Crounse, N. N. *Org. React.* **1949**, *5*, 290. (Review).
3. Tanaka, M.; Fujiwara, M.; Ando, H. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2106.
4. Tanaka, M.; Fujiwara, M.; Ando, H.; Souma, Y. *Chem. Commun.* **1996**, 159.
5. Tanaka, M.; Fujiwara, M.; Xu, Q.; Souma, Y.; Ando, H.; Laali, K. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5100.
6. Tanaka, M.; Fujiwara, M.; Xu, Q.; Ando, H.; Raeker, T J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4408.
7. Kantlehner, W.; Vettel, M.; Gissel, A; Haug, E.; Ziegler, G.; Ciesielski, M.; Scherr, O.; Haas, R. *J. Prakt. Chem* . **2000**, *342*, 297.
8. Doana, M. I.; Ciuculescu, A.; Bruckner, A.; Pop, M.; Filip, P. *Rev. Roum. Chim*. **2002**, *46*. 345.

Gewald 胺基噻吩合成

酮、α-活化亚甲基腈和元素硫在碱促进下生成胺基噻吩。

碱

Knoevenagel 缩合

E1cb

参 考 文 献

1. Gewald, K. *Chimia* **1980**, *34*, 101.
2. Peet, N. P.; Sunder, S.; Barbuch, R. J.; Vinogradoff, A. P. *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, *23*, 129.
3. Guetschow, M.; Schroeter, H.; Kuhnle, G.; Eger, K. *Monatsh. Chem.* **1996**, *127*, 297.
4. Zhang, M.; Harper, R. W. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, *7*, 1629.
5. Sabnis, R. W.; Rangnekar, D. W.; Sonawane, N. D. *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, *36*, 333.
6. Baraldi, P. G.; Zaid, A. Z.; Lampronti, I.; Fruttarolo, F. F.; Pavani, M. G.; Tabrizi, M. A.; Shryock, J. C. S.; Leung, E.; Romagnoli, R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 1953.
7. Pinto, I. L.; Jarvest, R. L.; Serafinowska, H. T. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1597.
8. Buchstaller, H.-P.; Siebert, C. D.; Lyssy, R. H.; Frank, I.; Duran, A.; Gottschlich, R.; Noe, C. R. *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 279.
9. Hoener, A. P. F.; Henkel, B.; Gauvin, J.-C. *Synlett* **2003**, 63.

Glaser 偶联

用 Cu 催化终端炔烃的氧化自偶联。

$$PhC{\equiv}CH \xrightarrow[NH_4OH,\ EtOH]{CuCl,\ O_2} PhC{\equiv}C{-}C{\equiv}CPh$$

$$PhC{\equiv}CH + CuCl \xrightarrow{碱} PhC{\equiv}C{-}Cu(I)$$

$$\xrightarrow{O_2} PhC{\equiv}C{-}Cu(II) \longrightarrow PhC{\equiv}C\bullet + Cu(I)$$

$$2\ PhC{\equiv}C\bullet \xrightarrow{二聚} PhC{\equiv}C{-}C{\equiv}CPh$$

参 考 文 献

1. Glaser, C *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422.
2. Hoeger, S.; Meckenstock, A.-D.; Pellen, H. *J. Org. Chem*. **1997**, *62*, 4556.
3. Li, J.; Jiang, H. *Chem. Commun.* **1999**, 2369.
4. Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632. (Review).
5. Setzer, W. N.; Gu, X.; Wells, E. B.; Setzer, M. C.; Moriarity, D. M. *Chem. Pharm. Bull.* **2001**, *48*, 1776.
6. Kabalka, G. W.; Wang, L.; Pagni, R. M. *Synlett* **2001**, 108.
7. Youngblood, W. J.; Gryko, D. T.; Lammi, R. K.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Ch em*. **2002**, *67*, 2111.

Gomberg-Bachmann 反应

碱促进下芳基重氮盐和一个芳烃之间经自由基偶联生成一个二芳基化合物。

参 考 文 献

1. Gomberg, M.; Bachmann, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 2339.
2. DeTar, D. F.; Kazimi, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3842.
3. Beadle, J. R.; Korzeniowski, S. H.; Rosenberg, D. E.; Garcia-Slanga, B. J.; Gokel, G. W. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1594.
4. McKenzie, T. C.; Rolfes, S. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1987**, *24*, 859.
5. Gurczynski, M.; Tomasik, P. *Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, *23*, 438.
6. Hales, N. J.; Heaney, H.; Hollinshead, J. H.; Sharma, R. P. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 7403.
7. Lai, Y.-H.; Jiang, J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4412.

Gribble 吲哚还原

用 $NaBH_3CN$ 在冰醋酸中还原吲哚双键，而用 $NaBH_4$ 则可导致还原和N-烷基化。

$NaBH_3CN$ / HOAc

H^+

$H-\overset{-}{B}H_2CN$

参 考 文 献

1. Gribble, G. W.; Lord, P. D.; Skotnicki, J.; Dietz, S. E.; Eaton, J. T.; Johnson, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7812.
2. Gribble, G. W.; Hoffman, J. H. *Synthesis* **1977**, 859.
3. Gribble, G. W.; Nutaitis, C. F. *Org. Prep. Proc. Int.* **1985**, *17*, 317.
4. Rawal, V. H.; Jones, R. J.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 19.
5. Boger, D. L.; Coleman, R. S.; Invergo, B. L. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1521.
6. Siddiqui, M. A.; Snieckus, V. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1523.
7. Gribble, G. W. *ACS Symposium Series No. 641*, **1996**, pp 167–200.
8. Gribble, G. W. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 395. (Review).
9. He, F.; Foxman, B. M.; Snider, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6417.
10. Nicolaou, K. C.; Safina, B. S.; Winssinger, N. *Synlett* **2001**, 900

Gribble 二芳基酮还原

用 $NaBH_4$ 在三氟乙酸中还原二芳基酮和二芳基甲醇为二芳基甲烷，也可应用于二杂芳环酮和醇的还原。

参 考 文 献

1. Gribble, G. W.; Leese, R. M.; Evans, B. E. *Synthesis* **1977**, 172.
2. Gribble, G. W.; Kelly, W. J.; Emery, S. E. *Synthesis* **1978**, 763.
3. Gribble, G. W.; Nutaitis, C. F. *Org. Prep. Proc. Int.* **1985**, *17*, 317.
4. Kabalka, G. W.; Kennedy, T. P. *Org. Prep. Proc. Int.* **1989**, *21*, 348.
5. Daich, A.; Decroix, B. *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 1789.
6. Gribble, G. W. *ACS Symposium Series No. 641*, **1996**, pp 167–200. (Review).
7. Gribble, G. W. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 395. (Review).
8. Sattelkau, T.; Qandil, A. M.; Nichols, D. E. *Synthesis* **2001**, 267.

Grignard 反应

从有机卤化物和金属镁产生的有机镁化物(格氏试剂)对亲电物种的加成反应。

$$R{-}X \xrightarrow{Mg(0)} R{-}MgX \xrightarrow{R^1COR^2} RR^1R^2C{-}OH$$

格氏试剂的生成:

$$R{-}X \ (Mg\ 表面) \xrightarrow{在Mg表面接触} \xrightarrow{SET} R\cdot \quad \cdot MgBr \longrightarrow R{-}MgX$$

格氏反应:

离子机理,

$$R^1R^2C^{\delta+}{=}O^{\delta-} + R^{\delta-}{-}MgX^{\delta+} \longrightarrow RR^1R^2C{-}OMgX \xrightarrow{H^+} RR^1R^2C{-}OH$$

自由基机理,

$$R^1R^2C{=}O + R{-}MgX \longrightarrow R^1R^2\dot{C}{-}OMgX + R\cdot \longrightarrow RR^1R^2C{-}OMgX \xrightarrow{H^+} RR^1R^2C{-}OH$$

参 考 文 献

1. Grignard, V. *C. R. Acad. Sci.* **1900**, *130*, 1322.
2. Ashby, E. C.; Laemmle, J. T.; Neumann, H. M. *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 272. (Review).
3. Ashby, E. C.; Laemmle, J. T. *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 521. (Review).
4. Lasperas, M.; Perez-Rubalcaba, A.; Quiroga-Feijoo, M. L. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3403.
5. Lund, T.; Pedersen, M. L.; Frandsen, L. A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9225.
6. *Grignard Reagents* Richey, H. G., Jr., Ed.; Wiley: New York, 2000. (Review).
7. Holm, T.; Crossland, I. In *Grignard Reagents* Richey, H. G., Jr., Ed.; Wiley: New York, 2000, Chapter 1, pp 1–26. (Review).
8. Hoffmann, R. W.; Hölzer, B. *Chem. Commun.* **2001**, 491.
9. Toda, N.; Ori, M.; Takami, K.; Tago, K.; Kogen, H. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 269.

Grob 碎裂化

通式：

Y ... X ⟶ Y= + = + X^-

X = OH_2^+, OTs, I, Br, Cl; Y = O^-, NR_2

例：

NaH

15-冠-5

例：

LAH, DME

ref., 90%

H^-

参 考 文 献

1. Grob, C. A.; Baumann, W. *Helv. Chim. Acta* **1955**, *38*, 594.
2. Grob, C. A.; Schiess, P. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 1.
3. French, L. G.; Charlton, T. P. *Heterocycles* **1993**, *35*, 305.

4. Harmata, M.; Elahmad, S. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 789.
5. Armesto, X. L.; Canle L., M.; Losada, M.; Santaballa, J. A. *J. Org. Chem*. **1994**, *59*, 4659.
6. Yoshimitsu, T.; Yanagiya, M.; Nagaoka, H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5215.
7. Hu, W.-P.; Wang, J.-J.; Tsai, P.-C. *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 4208.
8. Molander, G. A.; Le Huerou, Y.; Brown, G. A. *J. Org. Chem*. **2001**, *66*, 4511.
9. Alder, R. W.; Harvey, J. N.; Oakley, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4960.
10. Paquette, L. A.; Yang, J.; Long, Y. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6542.
11. Barluenga, J.; Alvarez-Perez, M.; Wuerth, K.; Rodriguez, F.; Fananas, F. J. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 905.

Guareschi–Thorpe 缩合

氰基乙酸乙酯和乙酰乙酸在氨存在下生成 2-吡啶酮。

参 考 文 献

1. Baron, H.; Renfry, F. G. P.; Thorpe, J. F. *J. Chem. Soc.* **1904**, *85*, 1726.
2. Brunskill, J. S. A. *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 960.
3. Brunskill, J. S. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2946.
4. Krstic, V.; Misic-Vukovic, M.; Radojkovic-Velickovic, M. *J. Chem. Res. (S)* **1991**, 82.
5. Narsaiah, B.; Sivaprasad, A.; Venkataratnam, R. V. *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, *25*, 116.
6. Mijin, D. Z.; Misic-Vukovic, M M. *Indian J. Chem., Sect. B* **1995**, *34B*, 348.
7. Mijin, D. Z.; Misic-Vukovic, M M. *Indian J. Chem., Sect. B* **1998**, *37B*, 988.
8. Al-Omran, F.; El-Khair, A. A. Mijin, D. Z.; Misic-Vukovic, M M. *Indian J. Chem., Sect. B* **2001**, *40B*, 608.

Hajos–Wiechert 反应

(*S*)-(−)-脯氨酸催化的不对称 Robinson 环化反应。

cat.
HO$_2$C
H
N
H
CH_3CN

O
H
O
O
Michael 加成
O
O
O
HO$_2$C
H
N
H
烯胺生成

N
H
CO_2^-
O
O
催化不对称烯胺类 Aldol 缩合
O
N
H
O
H
CO_2^-
N
H
+
CO_2^-

O
H_2O:
+
N
CO_2^-
OH
亚胺盐水解
O
HO
N
CO_2^-
OH

O
O
H
OH
B:
O
O
OH
E1cb
O
O

参 考 文 献

1. Hajos, Z. G.; Parrish, D. R. *J. Org. Chem*. **1974,** *39,* 1615.
2. Eder, U.; Sauer, G.; Wiechert, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 496.
3. Brown, K. L.; Dann, L.; Duntz, J. D.; Eschenmoser, A.; Hobi, R.; Kratky, C. *Helv. Chim. Acta* **1978,** *61*, 3108.
4. Agami, C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, 499.
5. Nelson, S. G. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 357.
6. List, B.; Lerner, R. A.; Barbas, C. F., III. *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, *122*, 2395.
7. List, B.; Pojarliev, P.; Castello, C. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 573.
8. Hoang, L.; Bahmanyar, S.; Houk, K. N.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16.

Haller–Bauer 反应

不能烯醇化的酮在碱引发下生成羧酸衍生物和一个羰基被氢所取代的中性碎片。

NaNH₂ / PhH, ref.

不能烯醇化的酮

参考文献

1. Haller, A.; Bauer, E. *Compt. Rend.* **1908**, *147*, 824.
2. Paquette, L. A.; Gilday, J. P.; Maynard, G. D. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5044.
3. Paquette, L. A.; Gilday, J. P. *Org. Prep. Proc. Int.* **1990**, *22*, 167.
4. Mehta, G.; Praveen, M. *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 279.
5. Mehta, G.; Reddy, K. S.; Kunwar, A. C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2289.
6. Mehta, G.; Reddy, K. S. *Synlett* **1996**, 229.
7. Mittra, A.; Bhowmik, D. R.; Venkateswaran, R. V. *J. Org. Chem*. **1998**, *63*, 9555.
8. Mehta, G.; Venkateswaran, R. V. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1399.
9. Arjona, O.; Medel, R.; Plumet, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1287.

Hantzsch 吡啶合成

醛，β-酮酯和氨缩合生成二氢吡啶。

NH_3

HNO_3

H_3N: 烯醇生成

aldol 缩合 :NH_3 E1cb

:NH_3 烯醇生成

$-H_2O$ H_3N:

共轭加成

互变构异

HNO3

参 考 文 献

1. Hantzsch, A. *Ann.* **1882**, *215*, 1.
2. Balogh, M.; Hermecz, I.; Naray-Szabo, G.; Simon, K.; Meszaros, Z. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1986**, 753.
3. Katritzky, A. R.; Ostercamp, D. L.; Yousaf, T. I. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5729.
4. Shah, A. C.; Rehani, R.; Arya, V. P. *J. Chem. Res., (S)* **1994**, 106.
5. Menconi, I.; Angeles, E.; Martinez, L.; Posada, M. E.; Toscano, R. A.; Martinez, R. *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, *32*, 831.
6. Muceniece, D.; Zandersons, A.; Lusis, V. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1997**, *106*, 467.
7. Goerlitzer, K.; Heinrici, C.; Ernst, L. *Pharmazie* **1999**, *54*, 35.
8. Raboin, J.-C.; Kirsch, G.; Beley, M. *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 1077.

Hantzsch 吡咯合成

α-氯甲基酮和β-酮酯及氨组合成吡咯的反应。

参考文献

1. Hantzsch, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1474.
2. Hort, E. V.; Anderson, L. R. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*; 3rd Ed.; **1982**, *19*, 499. (Review).
3. Katritzky, A. R.; Ostercamp, D. L.; Yousaf, T. I. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5171.
4. Kirschke, K.; Costisella, B.; Ramm, M.; Schulz, B. *J. Prakt. Chem* . **1990**, *332*, 143.
5. Trautwein, A. W.; Süßmuth, R. D.; Jung, G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 2381.
6. Ferreira, V. F.; De Souza, M. C. B. V.; Cunha, A. C.; Pereira, L. O. R.; Ferreira, M. L. G. *Org. Prep. Proced. Int.* **2002**, *33*, 411.

Haworth 反应

芳环和丁二酐发生 Friedl–Crafts 反应接着还原和再一次分子内的 Friedl–Crafts 反应给出四氢萘酮。这整个过程称为 Haworth 反应。

$AlCl_3$ Zn HCl H_2SO_4

$AlCl_3$ $AlCl_3$ $AlCl_3$

Friedel–Crafts 酰基化 OH Zn, HCl 还原 OH

H_2SO_4 OH_2 酰基正离子

Friedel–Crafts 酰基化 H $-H^+$

参考文献

1. Haworth, R. D. *J. Chem. Soc.* **1932**, 1125.
2. Agranat, I.; Shih, Y. *J. Chem. Educ.* **1976**, *53*, 488.
3. Silveira, A., Jr.; McWhorter, E. J. *J. Org. Chem*. **1972**, *37*. 3687.
4. Aichaoui, H.; Poupaert, J. H.; Lesieur, D.; Henichart, J. P. *Bull. Soc. Chim. Belg*. **1992**, *101*. 1053.

5. Auger, P.; Malaiyandi, M.; Wightman, R. H.; Williams, D. T. *J. Labeled. Compd. Radiopharm.* **1993**, *33*, 263.
6. Wipf, P.; Jung, J.-K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6319.
7. Kadam, A. J.; Baraskar, U. K.; Mane, R. B. *Indian J. Chem., Sect. B* **2000**, *39B*, 822.

Hayashi 重排

邻-苯甲酰基苯甲酸在 H_2SO_4 或 P_2O_5 存在下的重排。

H_2SO_4

H^+

$-H_2O$

酰基正离子

螺环中间体

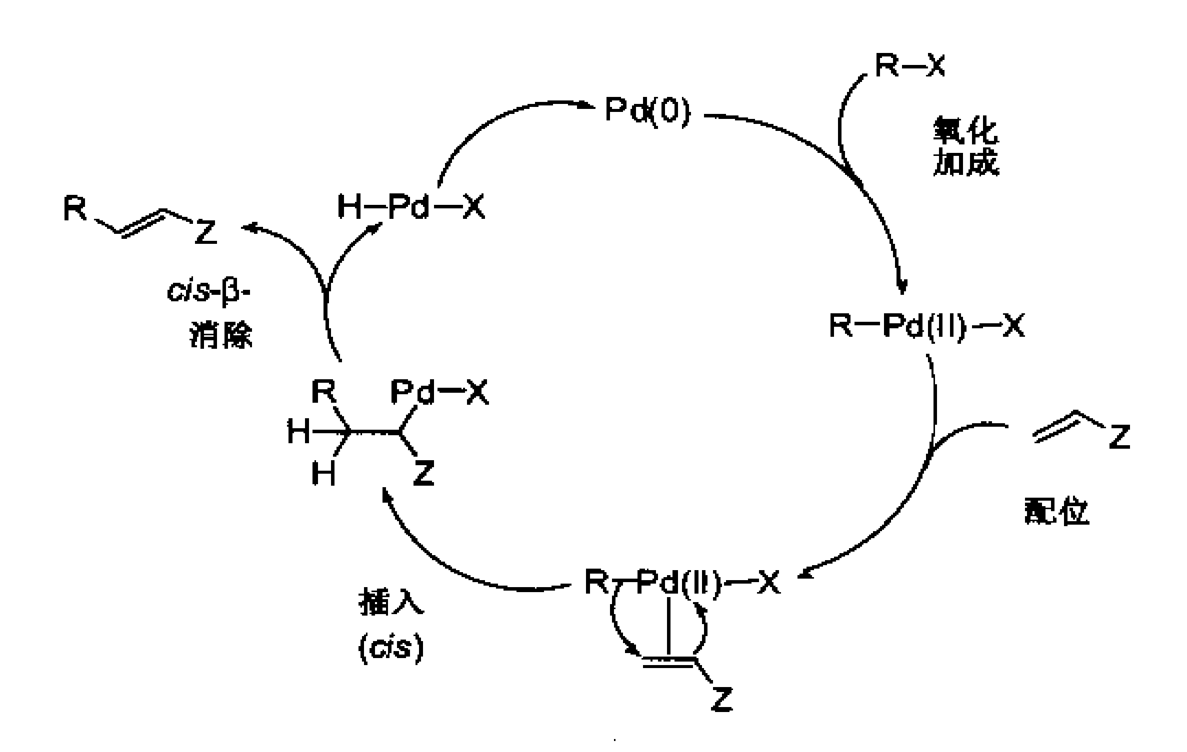
参考文献

1. Hayashi, M. *J. Chem. Soc.* **1927**, 2516.
2. Sandin, R. B.; Melby, R.; Crawford, R.; McGreer, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3817.
3. Newman, M. S.; Ihrman, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3652.
4. Cristol, S. J.; Caspar, M. L. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2020.

5. Cadogan, J. I. G.; Kulik, S.; Tood, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 736.
6. Newmann, M. S. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 354.
7. Cushman, M.; Choong, T.-C.; Valko, J. T.; Koleck, M. P. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5067.
8. Opitz, A.; Roemer, E.; Haas, W.; Gorls, H.; Werner, W.; Grafe, U. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5147.

Heck 反应

钯催化的有机卤代物或三氟磺酸酯和烯烃之间的偶联反应。



参考文献

1. Heck, R. F.; Nolley, J. P., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518.
2. Heck, R. F. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146. (Review).
3. Heck, R. F. *Org. React.* **1982**, *27*, 345. (Review).
4. Heck, R. F. *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**. (Review).
5. Akita, Y.; Inoue, A.; Mori, Y.; Ohta, A. *Heterocycles* **1986**, *24*, 2093.
6. Hegedus, L. S. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecule* **1994**, University Science Books: Mill Valley, CA, pp 103–113. (Review).
7. Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009. (Review).
8. Amatore, C.; Jutand, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314. (Review).
9. Franzen, R. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 957.
10. Mayasundari, A.; Young, D. G. J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 203.
11. Haeberli, A.; Leumann, C. J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 489.

12. Gilbertson, S. R.; Fu, Z.; Xie, D. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 365.
13. Andrus, M. B.; Song, C.; Zhang, J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2079.
14. Reddy, P. R.; Balraju, V.; Madhavan, G. R.; Banerji, B.; Iqbal, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 353.

Hegedus 吲哚合成

化学计量 Pd(II) 促进的烯基苯胺氧化环化为吲哚。参见 Wacker 氧化。

1) $PdCl_2(CH_3CN)_2$, THF
2) Et_3N, 84%

MeO$_2$C NH$_2$ → MeO$_2$C N H

$PdCl_2(CH_3CN)_2$
钯化

沉淀

Et_3N

Et_3N-Pd Cl Cl

− HCl
− "PdH"

"PdH"

β- 消除

PdL$_n$ CH$_3$

参 考 文 献

1. Hegedus, L. S.; Allen, G. F.; Waterman, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2674.
2. Hegedus, L. S.; Allen, G. F.; Bozell, J. J.; Waterman, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5800.
3. Hegedus, L. S.; Winton, P. M.; Varaprath, S. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2215.
4. Hegedus, L. S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1113.
5. A ruthenium variant: Kondo, T.; Okada, T.; Mitsudo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 186.

Hell–Volhardt–Zelinsky 反应

用 Br_2/PBr_3 在羧酸的 α 位发生溴化。

PBr_3 / Br_2 → H_2O →

α-溴代酸

烯醇化

水解

参考文献

1. Hell, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 891.
2. Little, J. C.; Sexton, A. R.; Tong, Y.-L. C.; Zurawic, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7098.
3. Chatterjee, N. R. *Indian J. Chem., Sect. B* **1978**, *16B*, 730.
4. Kortylewicz, Z. P.; Galardy, R. E. *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 263.
5. Kolasa, T.; Miller, M. J. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4246.
6. Krasnov, V. P.; Bukrina, I. M.; Zhdanova, E. A.; Kodess, M. I.; Korolyova, M. A. *Synthesis* **1994**, 961.
7. Zhang, L. H.; Duan, J.; Xu, Y.; Dolbier, W. R., Jr. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *39*, 9621.
8. Sharma, A.; Chattopadhyay, S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8059.
9. Stack, D. E.; Hill, A. L.; Differdaffer, C. B.; Burns, N. M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4487.

Henry（硝醇）反应

包括醛和由硝基烷烃在碱作用下去质子化产生的氮酸酯之间的硝醇缩合。

$$R-CO-R_1 + R_2CH_2NO_2 \xrightarrow{\text{吡咯烷}} R(R_1)C(OH)-CH(R_2)NO_2$$

去质子化

氮酸酯

亲核加成

参考文献

1. Henry, L. *Compt. Rend.* **1895**, *120*, 1265.
2. Matsumoto, K. *Angew. Chem*. **1984**, *96*, 599.
3. Sakanaka, O.; Ohmori, T.; Kozaki, S.; Suami, T.; Ishii, T.; Ohba, S.; Saito, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 1753.
4. Rosini, G. In *Comprehensive Organic Synthesis;* Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon, **1991**, *2*, 321–340. (Review).
5. Barrett, A. G. M.; Robyr, C.; Spilling, C. D. *J. Org. Chem*. **1989**, *54*, 1233.
6. Bandgar, B. P.; Uppalla, L. S. *Synth. Commun*. **2000**, *30*, 2071.
7. Luzzio, F. A. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 915. (Review).
8. Trost, B. M.; Yeh, V. S. C. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2002**, *41*, 861.
9. Ma, D.; Pan, Q.; Han, F. *Tetrahedron Lett*. **2002**, *43*, 9401.
10. Westermann, B. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2003**, *42*, 151. (Review on aza-Henry reaction).
11. Risgaard, T.; Gothelf, K. V.; Jøgensen, K. A. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 153.
12. Ballini, R.; Bosica, G.; Livi, D.; Palmieri, A.; Maggi, R.; Sartori, G. *Tetrahedron Lett*. **2003**, *44*, 2271.

Herz 反应

由苯胺用单氯化硫处理生成噻唑硫鎓氯化物，再用碱处理后给出α-胺基硫酚。

S_2Cl_2

NaOH

NH_2 Cl N S Cl S S^- Na^+

NH_2^+ H Cl^-

- Cl^-

- Cl^-

^-OH

变异互构

OH

Na^+

+

HO S OH

参 考 文 献

1. Herz, R. Ger. Pat. 360,690, **1914**.
2. Ried, W.; Valentin, J. *Justus Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 183.
3. Hope, P.; Wiles, L. A. *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 1642.
4. Schneller, S. W. *Int. J. Sulfur Chem. B* **1972**, *7*, 155.
5. Chenard, B. L. *J. Org. Chem*. **1984**, *49*, 1224.
6. Belica, P. S.; Manchand, P. S. *Synthesis* **1990**, 539.
7. Grandolini, G.; Perioli, L.; Ambrogi, V. *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 411.
8. Koutentis, P. A.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 315.

杂芳基 Heck 反应

发生在杂芳基受体上的分子内或分子间的Heck反应。

Pd(Ph$_3$P)$_4$, Ph$_3$P, CuI

Cs$_2$CO$_3$, DMF, 140 °C

Pd(0)

氧化加成

Pd(II)I

插入

Cs$_2$CO$_3$

+ Pd(0) + CsI + CsHCO$_3$

参 考 文 献

1. Ohta, A.; Akita, Y.; Ohkuwa, T.; Chiba, M.; Fukunaka, R.; Miyafuji, A.; Nakata, T.; Tani, N. Aoyagi, Y. *Heterocycles* **1990**, *31*, 1951.
2. Aoyagi, Y.; Inoue, A.; Koizumi, I.; Hashimoto, R.; Tokunaga, K.; Gohma, K.; Komatsu, J.; Sekine, K.; Miyafuji, A.; Konoh, J. Honma, R. Akita, Y.; Ohta, A. *Heterocycles* **1992**, *33*, 257.
3. Proudfoot, J. R. *et al. J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 4930.
4. Pivsa-Art, S.; Satoh, T.; Kawamura, Y.; Miura, M.; Nomura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 467.
5. Li, J. J.; Gribble, G. W. In *Palladium in Heterocycl. Chemistry;* **2000**, Pergamon: Oxford, p16. (Review).

Hiyama 交叉偶联反应

钯催化有机硅和有机卤代物或三氟磺酸酯等在诸如F^-、OH^-之类活化剂存在下发生的交叉偶联反应（无活化剂存在时金属的转移较难进行）。催化循环参见P. 234的Kumada偶联。

MeO_2C–(2-furyl)–Br + F_3Si–$CH_2CH_2CO_2Me$ $\xrightarrow[THF]{Pd(Ph_3P)_4,\ TBAF}$ MeO_2C–(2-furyl)–$CH_2CH_2CO_2Me$

F_3Si–$CH_2CH_2CO_2Me$ + Bu_4N^+ F^- —亲核进攻→ $[F_4Si$–$CH_2CH_2CO_2Me]^-$ Bu_4N^+ → $F_4\bar{Si}$–$CH_2CH_2CO_2Me$ Bu_4N^+

MeO_2C–(2-furyl)–Br + $Pd(Ph_3P)_4$ —氧化加成→ MeO_2C–(2-furyl)–Pd–Br

—$F_4\bar{Si}$–$CH_2CH_2CO_2Me$，金属转移→ MeO_2C–(2-furyl)–Pd–$CH_2CH_2CO_2Me$

—还原消除→ MeO_2C–(2-furyl)–$CH_2CH_2CO_2Me$ + $Pd(Ph_3P)_4$

参考文献

1. Hiyama, T.; Hatanaka, Y. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1471.
2. Matsuhashi, H.; Kuroboshi, M.; Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6507.
3. Mateo, C.; Fernandez-Rivas, C.; Echavarren, A. M.; Cardenas, D. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 1997.
4. Hiyama, T. In *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions;* **1998**, Diederich, F.; St ang, P. J., Eds.; Wiley–VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 421–53. (Review).
5. Denmark, S. E.; Wang, Z. *J. Organomet. Chem* . **2001**, *624*, 372.
6. Hiyama, T. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 58.

Hoch-Campbell 氮杂环丙烷合成

酮肟和过量的格氏试剂反应后形成的有机金属络合物水解生成氮杂环丙烷。

1. 过量 R^3MgX

2. HCl

R^3MgX

去质子

R^3MgX

络合

去质子

氮杂环丙烷生成

格氏试剂加到亚胺上

H^+

水解

参考文献

1. Hoch, J. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1934**, *198*, 1865.
2. Campbell, K. N.; McKenna, J. F. *J. Org. Chem*. **1939**, *4*, 198.
3. Kotera, K.; Kitahonoki, K. *Org. Prep. Proced. Int.* **1952**, *1*, 305. (Review).
4. Eguchi, S.; Ishii, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 1434.
5. Dermer, O. C.; Ham, G. E. *Ethyleneimine and Other Aziridines,* Academic Press: New York, **1969**, pp65–68. (Review).
6. Alvernhe, G.; Laurent, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 3003.
7. Freeman, J. P. *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 283. (Review).
8. Chaabouni, R.; Laurent, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2680.
9. Bartnik, R.; Laurent, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 173.

10. Tzikas, A.; Tamm, C.; Boller, A.; Fürst, A. *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1850.
11. Sasaki, T.; Eguchi, S.; Hattori, S. *Heterocycles* **1978**, *11*, 235.
12. Alvernhe, G.; Laurent, A. *J. Chem. Soc. (S)* **1978**, 28.
13. Laurent, A.; Marsura, A.; Pierre, J.-L. *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 1009.
14. Quinze, K.; Laurent, A.; Mison, P. *J. Fluorine Chem.* **1989**, *44*, 211.

Hodges–Vedejs 噁唑金属化作用

噁唑金属化后与苯甲醛作用生成主要在4-位取代的噁唑产物[1]：

LDA / PhCHO

2-噁唑锂

H^+

然而，开环过程可被硼烷抑止[3]：

$H_3B\cdot THF$ / 络合

$\bar{B}H_3$

LTMP / 金属化

1. PhCHO / 2. H^+

参考文献

1. Hodges, J. C.; Patt, W. C.; Connolly, C. J. *J. Org. Chem.* 1991, *56*, 449.
2. Iddon, B. *Heterocycles* 1994, *37*, 1321.
3. Vedejs, E.; Monahan, S. D. *J. Org. Chem.* 1996, *61*, 5192.
4. Vedejs, E.; Luchetta, L. M. *J. Org. Chem.* 1999, *64*, 1011.

Hofmann 重排 (Hofmann 降解反应)

伯酰胺用次卤酸处理，经异氰酸酯中间体represented成少一个碳原子的伯胺。

$$\mathrm{RC(=O)NH_2} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{Br}_2} \mathrm{R{-}N{=}C{=}O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \mathrm{R{-}NH_2} + \mathrm{CO_2}\uparrow$$

异氰酸酯中间体

参考文献

1. Hofmann, A. W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 2725.
2. Grillot, G. F. *Mech. Mol. Migr.* **1971**, 237.
3. Jew, S.-s.; Kang, M.-h. *Arch. Pharmacal Res.* **1994**, *17*, 490.
4. Huang, X.; Seid, M.; Keillor, J. W. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7495.
5. Monk, K. A.; Mohan, R. S. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1717.
6. Togo, H.; Nabana, T.; Yamaguchi, K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8391.
7. Yu, C.; Jiang, Y.; Liu, B.; Hu, L. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1449.
8. Lopez-Garcia, M.; Alfonso, I.; Gotor, V. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 648.

Hofmann–Löffler–Freytag 反应

质子化的N-氯代胺经热或光化学分解开成四氢吡咯或哌啶。

参考文献

1. Hofmann, A. W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 984.
2. Löffler, K.; Freytag, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 3727.
3. Wolff, M. E. *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 55. (Review).
4. Furstoss, R.; Teissier, P.; Waegell, B. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1263.
5. Deshpande, R. P.; Nayak, U. R. *Indian J. Chem., Sect. B* **1979**, *17B*, 310.
6. Hammerum, S. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 157.
7. Uskokovic, M. R.; Henderson, T.; Reese, C.; Lee, H. L.; Grethe, G.; Gutzwiller, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 571.
8. Majetich, G.; Wheless, K. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 7095.
9. Madsen, J.; Viuf, C.; Bols, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1140.
10. Togo, H.; Katohgi, M. *Synlett* **2001**, 565.

Hofmann-Martius 反应

芳基烷基胺的氯化氢盐受热后发生烷基的迁移反应。

Reilly-Hickinbottom 重排是 Hofmann-Martius 反应的扩展，反应用 Lewis 酸替代质子酸，反应途径基本相似。

参 考 文 献

1. Hofmann, A. W.; Martius, C. A. *Ber.* **1964**, *20*, 2717.
2. Ogata, Y.; *et al. Tetrahedron* **1964**, 1263.
3. Ogata, Y.; *et al. J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1642.
4. Grillot, G. F. *Mech. Mol. Migr.* **1971**, *3*, 237.
5. Giumanini, A. G.; Roveri, S.; Del Mazza, D. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1677.
6. Hori, M.; Kataoka, T.; Shimizu, H.; Hsu, C. F.; Hasegawa, Y.; Eyama, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 2271.
7. Siskos, M. G.; Tzerpos, N.; Zarkadis, A. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1996**, *105*, 759.

Hooker 氧化

2-羟基-3-烷基-1，4-醌和 $KMnO_4$ 氧化导致侧链烷基失去一个亚甲基，同时羟基和烷基的位置互变。

$KMnO_4$

NaOH

黄钟花醌

（2-羟基-3-异戊烯基萘醌）

双羟（基）化

醇氧化

烯醇化

烯醇化

HO CO2H

O OH HO O O H OH

脱羧

CO_2↑+

O OH O O Mn O OH HO

O OH O

参 考 文 献

1. Hooker, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1174.
2. Fieser, L. F.; Hartwell, J. L.; Seligman, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1223.
3. Paulshock, M.; Moser, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5073.
4. Fawaz, G.; Fieser, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 996.
5. Shchukina, L. A. *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* **1956**, *26*, 1907.
6. Pratt, Y. T.; Drake, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5024.
7. Fieser, L. F.; Sachs, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4129.
8. Lee, K. Hee; Moore, H. W. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 235.
9. Lee, K.; Turnbull, P.; Moore, H. W. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 461.

Horner–Wadsworth–Emmons 反应

从醛和膦酸酯生成烯烃。副产物为水溶性磷酸盐，故后处理较相应的 Wittig 反应简单得多。

1) NaH
2) RCHO

CO_2Et

EtO, EtO, P, O, ONa

赤式（动力学）或苏式（热力学）

赤式，动力学产物

苏式，热力学产物

参考文献

1. Horner, L.; Hoffmann, H.; Wippel, H. G.; Klahre, G. *Chem. Ber.* 1959, *92*, 2499.
2. Wadsworth, W. S., Jr.; Emmons, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, *62*, 1733.

3. Wadsworth, D. H.; Schupp, O. E.; Seus, E. J.; Ford, J. A., Jr. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 680.
4. Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863. (Review).
5. Ando, K. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1934.
6. Ando, K. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6815.
7. Simoni, D.; Rossi, M.; Rondanin, R.; Mazzali, A.; Baruchello, R.; Malagutti, C.; Roberti, M.; Invidiata, F. P. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3765.
8. Reiser, U.; Jauch, J. *Synlett* **2001**, 90.
9. Comins, D. L.; Ollinger, C. G. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4115.
10. Harusawa, S.; Koyabu, S.; Inoue, Y.; Sakamoto, Y.; Araki, L.; Kurihara, T. *Synthesis* **2002**, 1072.
11. Lattanzi, A.; Orelli, L. R.; Barone, P.; Massa, A.; Iannece, P.; Scettri, A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1333.

Houben–Hoesch 反应

酸催化下用腈进行酚的酰基化反应。

RCN

HCl, $AlCl_3$

螯合

亲电取代

水解

参 考 文 献

1. Hoesch, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, *48*, 1122.
2. Amer, M. I.; Booth, B. L.; Noori, G. F. M.; Proenca, M. F. J. R. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 1075.

3. Yato, M.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 691.
4. Sato, Y.; Yato, M.; Ohwada, T.; Saito, S.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3037.
5. Kawecki, R.; Mazurek, A. P.; Kozerski, L.; Maurin, J. K. *Synthesis* **1999**, 751.
6. Zhu, H.-Y.; Zhang, C.-M.; Liu, F.-C. *Hecheng Huaxue* **2000**, *8*, 284.
7. Udwary, D. W.; Casillas, L. K.; Townsend, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5294.

Hunsdiecker 反应

羧酸银转变为卤代物。

$$RCO_2Ag \xrightarrow{X_2} R{-}X + CO_2\uparrow + AgX$$

$$RCO_2Ag + X{-}X \longrightarrow AgX + RCO_2X \xrightarrow{\text{均裂}}$$

$$X\cdot + RCO_2\cdot \longrightarrow CO_2\uparrow + R\cdot \xrightarrow{RCO_2X} R{-}X + RCO_2\cdot$$

参考文献

1. Borodin, B. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *119*, 121.
2. Hunsdiecker, H.; Hunsdiecker, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, *75*, 291.
3. Sheldon, R. A.; Kochi, J. K. *Org. React.* **1972**, *19*, 326. (Review).
4. Barton, D. H. R.; Crich, D.; Motherwell, W. B. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4979.
5. Crich, D. In *Comprehensive Organic Synthesis;* Trost, B. M.; Steven, V. L., Eds.; Pergamon, **1991**, *Vol. 7*, 723–734.
6. Naskar, D.; Chowdhury, S.; Roy, S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 699.
7. Camps, P.; Lukach, A. E.; Pujol, X.; Vazquez, S. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2703.
8. De Luca, L.; Giacomelli, G.; Porcu, G.; Taddei, M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 855.
9. Das, J. P.; Roy, S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7861.

Ing-Manske 过程

用肼从邻苯二甲酰亚胺中放出相应胺的一类 Gabriel 胺的合成。

1. RX
2. NH_2NH_2
H_2N-R +

S_N2
$:NH_2NH_2$
N−R
NHNH$_2$
N−R
NHNH$_2$
NH
R
NH
NH
NH
R
H_2N-R +
NH
NH

参考文献

1. Ing, H. R.; Manske, R. H. F. *J. Chem. Soc.* **1926**, 2348.
2. Ueda, T.; Ishizaki, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1967**, *15*, 228.
3. Khan, M. N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4536.
4. Hearn, M. J.; Lucas, L. E. *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 615.
5. Khan, M. N. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8063.

Jacobsen-Katsuki 环氧化

Mn(III) 催化的(Z)-烯烃的不对称环氧化

Ph CO$_2$Me
t-Bu t-Bu t-Bu t-Bu
H H N N Mn O Cl O
NaOCl, aq. buffer, CH$_2$Cl$_2$
Ph CO$_2$Me O

1. 协同的氧转移（cis-环氧化物）：

R R$_1$ + O=Mn(V) → R R$_1$ O=Mn(V) → R R$_1$ O Mn(V) → R R$_1$ O

2. 经自由基中间体（trans-环氧化物）的氧转移：

R R$_1$ + O=Mn(V) → R R$_1$ O=Mn(V) → R R$_1$ O Mn(V) → R R$_1$ O

3. 经 Mn–O杂环中间体（cis-环氧化物）的氧转移：

R R$_1$ + O=Mn(V) → R$_1$ R O=Mn(V)

[2 + 2] 环加成 → R$_1$ R O Mn(V) → R R$_1$ O

参 考 文 献

1. Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.
2. Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1055.
3. Zhang, W.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem* . **1991**, *56*, 2296.
4. Schurig, V.; Betschinger, F. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 873. (Review).
5. Jacobsen, E. N. In *Catalytic Asymmetric Synthesis;* Ojima, I., Ed.; VCH: Weinheim, New York, **1993**, Ch. 4.2. (Review).
6. Palucki, M.; McCormick, G. J.; Jacobsen, E. N. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5457.
7. Linker, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2060.
8. Katsuki, T. In *Catalytic Asymmetric Synthesis;* 2nd ed.; Ojima, I., ed.; Wiley-VCH: New York, **2000**, 287. (Review).
9. El-Bahraoui, J.; Wiest, O.; Feichtinger, D.; Plattner, D. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2073.
10. Kureshy, R. I.; Khan, N. H.; Abdi, S. H. R.; Patel, S. T.; Iyer, P. K.; Subramanian, P. S.; Jasra, R V. *J. Catalysis* **2002**, *209*, 99.
11. Katsuki, T. *Synlett* **2003**, 281. (Review).

Jacobsen 重排

多烷基或多卤代苯用浓硫酸处理给出重排物的磺酸化的多烷基或多卤代苯。

conc. H_2SO_4

SO_3H

机理 1:

HO–S–OH

亲电取代

H SO_3H

芳构化

SO_3H

H^+

质子化

SO_3H H

1,2-烷基转移

SO_3H H

SO_3H H

1,2-烷基转移

SO_3H

机理 2:

HO–S–OH

亲电取代

SO_3H

1,2-烷基转移

SO_3H

SO_3H

1,2-烷基转移

SO_3H

机理 3:

SO_3H^+ 迁移

1,2-烷基转移

1,2-烷基转移

参考文献

1. Jacobsen, O. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1952**, *578*, 122.
2. Kilpatrick, M.; Meyer, M. *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1312.
3. Marvell, E. N.; Graybill, B. M. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4014.
4. Shine, H. J. *Aromatic Rearrangement;* Elsevier: New York, **1967**, pp 23–32, 48–55. (Review).
5. Hart, H.; Janssen, J. F. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3637.
6. Suzuki, H.; Sugiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 586.
7. Norula, J. L.; Gupta, R. P. *Chem. Era* **1974**, *10*, 7.
8. Solari, E.; Musso, F.; Ferguson, R.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *35*, 1510.
9. Dotrong, M.; Lovejoy, S. M.; Wolfe, J. F.; Evers, R. C. *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, *34*, 817.

Japp-Klingemann 腙合成

α-酮酯和重氮盐在碱促进下生成腙。

ArN$_2^+$ Cl$^-$ + α-酮酯 —KOH→ 腙 + 乙酸

重氮盐 α-酮酯 腙

去质子化

偶联

参考文献

1. Japp, F. R.; Klingemann, F. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1888**, *247*, 190.
2. Laduree, D.; Florentin, D.; Robba, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 1189.
3. Loubinoux, B.; Sinnes, J.-L.; O'Sullivan, A. C.; Winkler, T. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 953.
4. Saha, C., Miss; Chakraborty, A.; Chowdhury, B. K. *Indian J. Chem.* **1996**, *35B*, 677.
5. Pete, B.; Bitter, I.; Harsanyi, K.; Toke, L. *Heterocycles* **2000**, *53*, 665.
6. Atlan, V.; Kaim, L. E.; Supiot, C. *Chem. Commun.* **2000**, 1385.
7. Shawali, A. S.; Abdallah, M. A.; Mosselhi, M. A. N.; Farghaly, T. A. *Heteroatom Chem.* **2002**, *13*, 136.

Julia–Lythgoe 成烯（反应）

从砜和醛生成（*E*）–烯烃

1. *n*-BuLi
2. R^1CHO
3. Ac_2O

SO_2Ar R^1 R OAc

Na(Hg)

CH_3OH

R R^1

n-Bu⁻ H R Ar α-去质子 SO_2Ar R R^1 H O 偶联 SO_2Ar R R^1 O O O O

酰基化 SO_2Ar R R^1 O O O O SO_2Ar R R^1 OAc Na(Hg) SET

4个可能的非对映异构体

$^-SO_2Ar$ + R R^1 OAc Na(Hg) SET

^-OAc + R R^1 OAc R R^1

参考文献

1. Julia, M.; Paris, J. M. *Tetrahedron. Lett.* **1973**, 4833.
2. Keck, G. E.; Savin, K. A.; Weglarz, M. A. *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 3194.
3. Marko, I. E.; Murphy, F.; Dolan, S. *Tetrahedron Lett*. **1996**, *37*, 2089.
4. Satoh, T.; Hanaki, N.; Yamada, N.; Asano, T. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6223.
5. Charette, A. B.; Berthelette, C.; St-Martib, D. *Tetrahedron Lett*. **2001**, *42*, 5149.
6. Marko, I. E.; Murphy, F.; Kumps, L.; Ates, A.; Touillaux, R.; Craig, D.; Carballares,

7. Breit, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 453.
8. Zanoni, G.; Porta, A.; Vidari, G. *J. Org. Chem*. **2002**, *67*, 4346.
9. Marino, J. P.; McClure, M. S.; Holub, D. P.; Comasseto, J. V.; Tucci, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1664.

Kahne 苷化作用

在三氟甲基磺酸酐活化下，异头中心上的亚砜作为苷化受体发生非对映选择性苷化效应。

PivO OPiv O O S Ph PivO PivO + Ph O O O HO O N_3 SPh

CH_3 t-Bu N t-Bu

Tf_2O, CH_2Cl_2, –78 to –30 °C

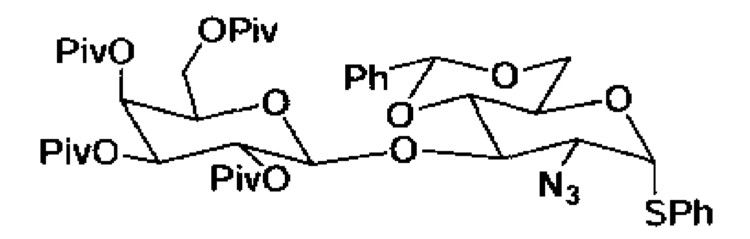
PivO OPiv O PivO PivO Ph O O O O N_3 SPh

F F F O S O O O S O F F F PivO OPiv O PivO PivO O S + Ph

TfO^- + PivO OPiv O: OTf PivO PivO S+ Ph S_N1 Ph S OTf +

PivO OPiv + O PivO PivO Ph O O O HO O N_3 SPh

氧鎓离子



参 考 文 献

1. Yan, L.; Taylor, C. M.; Goodnow, R., Jr.; Kahne, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6953.
2. Yan, L.; Kahne, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9239.
3. Crich, D.; Li, H. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 801.
4. Berkowitz, D. B.; Choi, S.; Bhuniya, D.; Shoemaker, R. K. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1149.

Keck 立体选择性烯丙基化（反应）

醛和烯丙基锡在一个Lewis酸和催化量的手性BINAP（或其它手性配体）存在下发生不对称的烯丙基化反应。

cat.

OH

OH

O

H

+

$SnBu_3$

$Ti(O\text{-}i\text{-}Pr)_4$, 4Å MS, CH_2Cl_2

OH

$Ti(O\text{-}i\text{-}Pr)_2(binap)^*$

:Ö:

H

螯合

+O

$Ti(O\text{-}i\text{-}Pr)_2(binap)^*$

H

$SnBu_3$

亲核加成

O

$Ti(O\text{-}i\text{-}Pr)_2(binap)^*$

H_2O

OH

对映选择性是通过取代掉$Ti(OPr^i)_4$上异丙氧基的手性配体所具有的立体轴得以实现的。手性Lewis酸成为$Ti(OPr^i)_2$(BINAP)，它实际上是不稳定的。

O

Ti

O-i-Pr

O

O-i-Pr

参考文献

1. Keck, G. E.; Tarbet, K. H.; Geraci, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8467.
2. Keck, G. E.; Geraci, L. S. *Tetrahedron Lett*. **1993**, *34*, 7827.
3. Keck, G. E.; Kishnamurthy, D.; Grier, M. C. *J. Org. Chem*. **1993**, *58*, 6543.

4. Roe, B. A.; Boojamra, C. G.; Griggs, J. L.; Bertozzi, C. R. *J. Org. Chem*. **1996**, *61*, 6442.
5. Fürstner, A.; Langemann, K. *J. Am. Chem. Soc*. **1997**, *119*, 9130.
6. Marshall, J. A.; Palovich, M. R. *J. Org. Chem*. **1998**, *63*, 4381.
7. Evans, P. A.; Manangan, T. *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 4523.
8. Keck, G. E.; Wager, C. A.; Wager, T. T.; Savin, K. A.; Covel, J. A.; McLaws, M. D.; Krishnamurthy, D.; Cee, V. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 231.
9. Ginn, J. D.; Padwa, A. *Org. Lett*. **2002**, *4*, 1515.

Keck 大环内酯化（反应）

ω-羟基酸经组合的 PPC，DMAP 和 DMAP·HCl 作用后发生大环内酯化反应。

DCC, DMAP

DMAP·HCl, $CHCl_3$

DCC

DMAP

1,3-二环己基脲

参 考 文 献

1. Boden, E. P.; Keck, G. E. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2394.
2. Paterson, I.; Yeung, K.-S.; Ward, R. A.; Cumming, J. G.; Smith, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9391.
3. Keck, G. E.; Sanchez, C.; Wager, C. A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8673.
4. Tsai, C.-Y.; Huang, X.; Wong, C.-H. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9499.
5. Hanessian, S.; Ma, J.; Wang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10200.
6. Lewis, A.; Stefanuti, I.; Swain, S. A.; Smith, S. A.; Taylor, R. J. K. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 104.

Kemp 消除（反应）

苯并噁唑用碱处理后开环生成水杨腈。

B: H 协同的E2消除 O_2N CN N O O^-

苯并噁唑

H^+ O_2N CN OH

水杨腈

参考文献

1. Casey, M. L.; Kemp, D. S.; Paul, K. G.; Cox, D. D. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2294.
2. Kemp, D. S.; Casey, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6670.
3. Kemp, D. S.; Cox, D. D.; Paul, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7312.
4. Genre-Grandpierre, A.; Tellier, C.; Loirat, M.-J.; Blanchard, D.; Hodgson, D. R. W.; Hollfelder, F.; Kirby, A. J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, *7*, 2497.
5. McCracken, P. G.; Ferguson, C. G.; Vizitiu, D.; Walkinshaw, C. S.; Wang, Y.; Thatcher, G. R. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 911.
6. Shulman, H.; Keinan, E. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3747.
7. Hollfelder, F.; Kirky, A. J.; Tawfik, D. S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5866.
8. Klijn, J. E.; Engberts, J. B. F. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1825.

Kennedy 氧化周环反应

δ-羟基烯与 Re_2O_7 作用不对称合成四氢呋喃。

1. Re_2O_7, 2,6-二甲基吡啶
2. NaOOH, 40%

trans:*cis* > 12:1

[2 + 2] 环加成

过铼酸酯

还原消除

Re(V), Re(VII) 交换

NaOOH

参 考 文 献

1. Kennedy, R. M.; Tang, S. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3729.
2. Tang, S.; Kennedy, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5299.
3. Tang, S.; Kennedy, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5303.
4. Tang, S.; Kennedy, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7823.
5. Boyce, R. S.; Kennedy, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5133.
6. Sinha, S. C.; Sinha, A.; Yazbak, A.; Keinan, E. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7640.
7. Sinha, S. C.; Sinha, A.; Santosh, C.; Keinan, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12014.
8. Avedissian, H.; Sinha, S. C.; Yazbak, A.; Sinha, A.; Neogi, P.; Sinha, S. C.; Keinan, E. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6035.

Kharasch 加成反应

过渡金属催化的$CXCl_3$对烯烃的自由基加成。

$$R^1R^2C{=}CH_2 + CXCl_3 \xrightarrow{[M]} R^1R^2C(Cl)CH_2CXCl_2 \qquad X = H, Cl, Br$$

M：Ru, Re, Mo, W, Fe, Al, B, Cr, Sm, 等金属试剂

$$CXCl_3 \xrightarrow{[M]} \bullet CXCl_2 + R^1R^2C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{反马氏加成规则}}$$

$$R^1R^2\dot{C}CH_2CXCl_2 \xrightarrow{M^{\pm}Cl} R^1R^2C(Cl)CH_2CXCl_2 + M$$

参 考 文 献

1. Kharasch, M. S.; Jensen, E. V.; Urry, W. H. *Science* **1945**, *102*, 2640.
2. Gossage, R. A.; van de Kuil, L. A.; van Koten, G. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 423. (Review).
3. Simal, F.; Wlodarczak, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6071.
4. Tallarico, J. A.; Malnick, L. M.; Snapper, M. L. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 344.
5. Simal, F.; Wlodarczak, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2689.
6. De Clercq, B.; Verpoort, F. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8959.
7. Feng, H.; Kavrakova, I. K.; Pratt, D. A.; Tellinghuisen, J.; Porter, N. A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6050.
8. Van Heerbeek, R.; Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3717. (Review).
9. De Clercq, B.; Verpoort, F. *Catalysis Lett.* **2002**, *83*, 9.

Knoevenagel 缩合（反应）

羰基化合物和活化的亚甲基化合物在胺催化下的缩合。

$$R{-}CHO + CH_2(CO_2R^1)_2 \xrightarrow{\text{pyrrolidine (N-H)}} R{-}CH{=}C(CO_2R^1)_2 \xrightarrow{^-OH} R{-}CH{=}CH{-}CO_2H$$

$$\text{pyrrolidine (NH)} + H{-}CH(CO_2R^1)_2 \xrightleftharpoons{\text{去质子}} \text{pyrrolidinium } (\overset{+}{N}H_2) + {}^-CH(CO_2R^1)_2$$

亚胺离子生成

H$^+$

水解

H$^+$

去羰基化

$$CO_2\uparrow + R{-}CH{=}C{=}C(OH)(OH) \longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}CO_2H$$

参 考 文 献

1. Knöevenagel, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 2596.
2. Jones, G. *Org. React.* **1967**, *15*, 204. (Review).
3. Van der Baan, J. L.; Bickelhaupt, F. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2088.
4. Green, B.; Khaidem, I. S.; Crane, R. I.; Newaz, S. S. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2997.
5. Angeletti, E.; Canepa, C.; Martinetti, G.; Venturello, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 105.
6. Paquette, L. A.; Kern, B. E.; Mendez-Andino, J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4129.
7. Balalaie, S.; Nemati, N. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 869.
8. Pearson, A. J.; Mesaros, E. F. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2001.
9. Curini, M.; Epifano, F.; Marcotullio, M. C.; Rosati, O.; Tsadjout, A. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 355.
10. Kourouli, T.; Kefalas, P.; Ragoussis, N.; Ragoussis, V. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4615.
11. Wada, S.; Suzuki, H. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 399.

Knorr 吡咯合成

Feist–Bénary呋喃合成法（P. 134)的改进。从α-卤代酮氨化后生成的α-氨基酮和β-酮酯反应生成吡咯。

参考文献

1. Knorr, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 1635.
2. Hort, E. V.; Anderson, L. R. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*; 3rd Ed.; **1982**, *19*, 499. (Review).
3. Jones, R. A.; Rustidge, D. C.; Cushman, S. M. *Synth. Commun*. **1984**, *14*, 575.
4. Fabiano, E.; Golding, B. T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 3371.
5. Hamby, J. M.; Hodges, J. C. *Heterocycles* **1993**, *35*, 843.
6. Alberola, A.; Ortega, A. G.; Sadaba, M. L.; Sanudo, C. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6555.
7. Braun, R. U.; Zeitler, K.; Mueller, T. J. J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3297.
8. Elghamry, I. *Synth. Commun*. **2002**, *32*, 897.

Koch 羰基化反应 (Koch–Haaf 羰基化反应)

强酸催化的从醇或烯烃和 CO 生成叔烷基羧酸的反应。

CO, H_2O

H^+

质子化

E1

烷基迁移

叔碳原子热力学上有利

$:OH_2$

$-H^+$

参考文献

1. Koch, H.; Haaf, W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *618*, 251.
2. Kell, D. R.; McQuillin, F. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2096.
3. Norell, J. R. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1971.
4. Booth, B. L.; El-Fekky, T. A. *J. Chem.Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 2441.
5. Langhals, H.; Mergelsberg, I.; Ruechardt, C. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2365.
6. Farooq, O.; Marcelli, M.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 864.
7. Stepanov, A. G.; Luzgin, M. V.; Romannikov, V. N.; Zamaraev, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3615.
8. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Mathew, T.; Marinez, E. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2547.

9. Xu, Q.; Inoue, S.; Tsumori, N.; Mori, H.; Kameda, M.; Tanaka, M.; Fujiwara, M.; Souma, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem*. **2001**, *170*, 147.
10. Tsumori, N.; Xu, Q.; Souma, Y.; Mori, H. *J. Mol. Catalysis A: Chem*. **2002**, *179*, 271.

Koenig-Knorr 苷化（反应）

从 α-卤代糖在银盐的影响下产生 β-苷。

ROH

Ag_2CO_3

+ AgBr + $CO_2\uparrow$ + H_2O

氧鎓离子

β-异头物有利

β-异头物

参考文献

1. Koenig, W.; Knorr, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 957.
2. Schmidt, R. R. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 213.
3. Greiner, J.; Milius, A.; Riess, J. G. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2193.
4. Smith, A. B., III; Rivero, R. A.; Hale, K. J.; Vaccaro, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2092.
5. Li, H.; Li, Q.; Cai, M.-S.; Li, Z.-J. *Carbohydr. Res.* **2000**, *328*, 611.
6. Fürstner, A.; Radkowski, K.; Grabowski, J.; Wirtz, C.; Mynott, R. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8758.
7. Josien-Lefebvre, D.; Desmares, G.; Le Drian, C. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 890.
8. Seebacher, W.; Haslinger, E.; Weis, R. *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 8397.
9. Yashunsky, D. V.; Tsvetkov, Y. E.; Ferguson, M. A. J.; Nikolaev, A. V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 242.
10. Kroger, L.; Thiem, J. *J. Carbohydrate Chem.* **2003**, *22*, 9.

Kolbe 电解偶联

羧酸盐电解生成偶联物。两个羧酸盐相同的二聚后形成的产物是对称的，两个相同的酸羧酸盐反应后生成不对称的产物。

$$RCOO^- \xrightarrow{\text{电解}} R\text{-}R + CO_2\uparrow$$

$$RCOO^- \xrightarrow{-e} RCOO\cdot \longrightarrow CO_2\uparrow + R\cdot \longrightarrow R\text{-}R$$

参 考 文 献

1. Kolbe, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1849**, *69*, 257.
2. Vijh, A. K.; Conway, B. E. *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 623. (Review).
3. Rabjohn, N.; Flasch, G. W., Jr. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4082.
4. Feldhuse, M.; Schäfer, H. J. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4213.
5. Becking, L.; Schäfer, H. J. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2797.
6. Schäfer, H. J. *Comp. Org. Synth.* **1991**, *3*, 633–658. (Review).
7. Seebach, D.; Maestro, M. A.; Sefkow, M.; Adam, G.; Hintermann, S.; Neidlein, A. *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 701.
8. Sugiya, M.; Nohira, H. *Chem. Lett.* **1998**, 479.
9. Hiebl, J.; Blanka, M.; Guttman, A.; Kollmann, H.; Leitner, K.; Mayhofer, G.; Rovenszky, F.; Winkler, K. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2059.
10. Torii, S.; Tanaka, H. in *Organic Electrochemistry* (4th Ed.) Lund, H.; Hammerich, O. Marcel Dekker: New York, N. Y. (**2001**), 499–543. (Review).

Kolbe-Schmitt 反应

酚氧钠和CO_2发生羧基化反应，主要在邻位。

CO₂/加压

H⁺

CO₂

络合

亲核加成

芳构化

H⁺

参 考 文 献

1. Kolbe, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1860**, *113*, 1125.
2. Schmitt, R. *J. Prakt. Chem.* **1885**, *31*, 397.
3. Lindsey, A. S.; Jeskey, H. *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 583. (Review).
4. Kunert, M.; Dinjus, E.; Nauck, M.; Sieler, J. *Ber.* **1997**, *130*, 1461.
5. Kosugi, Y.; Takahashi, K. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *114*, 487.
6. Kosugi, Y.; Rahim, M. A.; Takahashi, K.; Imaoka, Y.; Kitayama, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 841.
7. Rahim, M. A.; Matsui, Y.; Kosugi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 619.

Kostanecki 反应

也称 Kostanecki–Robinson 反应。1→2 的反应代表了一个 Allan–Robinson 反应（见p. 3），而 1→3 是一个 Kostanecki（酰基化）反应。

R R OH O O O O R O O R + O O R 1 2 3

R H O: O O O R O R H O O O O O R 酰基转移

O O R 烯醇化 O H O R O 六元环外缩合

O O R H OH :B $-H_2O$ O O R

参 考 文 献

1. von Kostanecki, S.; Rozycki, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 102.
2. Cook, D.; McIntyre, J. S. *J. Org. Chem*. **1968**, *33*, 1746.
3. Szell, T.; Dozsai, L.; Zarandy, M.; Menyharth, K. *Tetrahedron* **1969**, *25*, 715.
4. Pardanani, N. H.; Trivedi, K. N. *J. Indian Chem. Soc*. **1972**, *49*, 599.
5. Ahluwalia, V. K. *Indian J. Chem., Sect. B* **1976**, *14B*, 682.
6. Looker, J. H.; McMechan, J. H.; Mader, J. W. *J. Org. Chem* . **1978**, *43*, 2344.

7. Iyer, P. R.; Iyer, C. S. R.; Prasad, K. J. R. *Indian J. Chem., Sect. B* **1983**, *22B*, 1055.
8. Flavin, M. T.; Rizzo, J. D.; Khilevich, A.; Kucherenko, A.; Sheinkman, A. K.; Vilaychack, V.; Lin, L.; Chen, W.; Mata, E.; Greenwood, E. M.; Pengsuparp, T.; Pezzuto, J. M.; Hughes, S. H.; Flavin, T. M.; Cibulski, M.; Boulanger, W. A.; Shone, R. L.; Xu, Z.-Q. *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1303.

Krapcho 脱羧反应

β-酮酯、丙二酸酯、*α*-氰基酯、*α*-砜酯的亲核脱羧化反应。

$$\text{RCOCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{DMSO}]{\text{NaCl}} \text{RCOCH}_3 + CH_3Cl\uparrow + CO_2\uparrow$$

$$\text{RCOCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 + {}^{-}\text{Cl} \longrightarrow CH_3Cl\uparrow + CO_2\uparrow + \text{RC(O}^{-}\text{)=CH}_2 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{RCOCH}_3$$

参考文献

1. Krapcho, A. P.; Glynn, G. A.; Grenon, B. J. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 215.
2. Flynn, D. L.; Becker, D. P.; Nosal, R.; Zabrowski, D. L. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7283.
3. Martin, C. J.; Rawson, D. J.; Williams, J. M. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3723.

Kröhnke 反应（吡啶合成）

α-吡啶甲基酮盐和α，β-不饱和酮之间生成吡啶。

NH_4OAc, HOAc

烯醇化

Michael 加成

参考文献

1. Zecher, W.; Kröhnke, F. *Ber.* **1961**, *94*, 690.
2. Kröhnke, F. *Synthesis* **1976**, 1. (Review).
3. Constable, E. C.; Lewis, J. *Polyhedron* **1982**, *1*, 303.
4. Constable, E. C.; Ward, M. D.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1675.
5. Constable, E. C.; Chotalia, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 65.
6. Markovac, A.; Ash, A. B.; Stevens, C. L.; Hackley, B. E., Jr.; Steinberg, G. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 19.
7. Chatterjea, J. N.; Shaw, S. C.; Singh, J. N.; Singh, S. N. *Indian J. Chem., Sect. B* **1977**, *15B*, 430.
8. Kelly, T. R.; Lee, Y.-J.; Mears, R. J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2774.
9. Bark, T.; Von Zelewsky, A. *Chimia* **2000**, *54*, 589.
10. Malkov, A. V.; Bella, M.; Stara, I. G.; Kocovsky, P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3045.

Kumada 交叉偶联反应

Kumada 交叉偶联反应（有时也称Kharasch交叉偶联反应）是在 Ni 或Pd催化下在格氏试剂和一个有机卤代物或三氟磺酸酯等之间进行的交叉偶联反应。

$$\text{R-X} + \text{R}^1\text{-MgX} \xrightarrow{\text{Pd(0)}} \text{R-R}^1 + \text{MgX}_2$$

$$\text{R-X} + \text{L}_2\text{Pd(0)} \xrightarrow{\text{氧化加成}} \text{(R)(L)}_2\text{Pd(X)} \xrightarrow[\text{金属转移异构化}]{\text{R}^1\text{-MgX}}$$

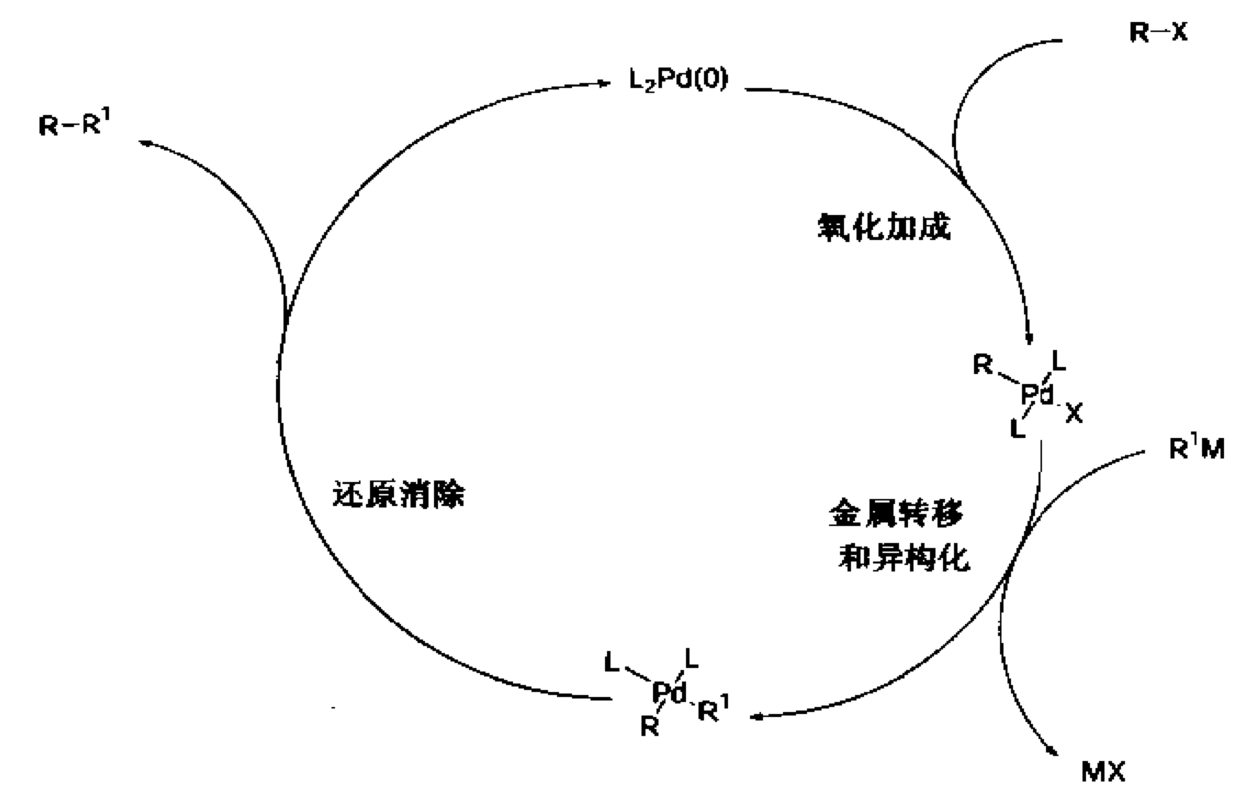
$$\text{MgX}_2 + \text{(L)}_2\text{Pd(R)(R}^1) \xrightarrow{\text{还原消除}} \text{R-R}^1 + \text{L}_2\text{Pd(0)}$$

Kumada 交叉偶联反应 和 Negishi、Stille 、Hiyama 及 Suzuki 等人名反应一样，都属于同一类 Pd 催化的有机卤代物或有机三氟磺酸酯或其它亲电物种与有机金属试剂之间的交叉偶联反应。这些反应都有如下页所示的催化循环。但 Hiyama 反应和 Suzuki 反应稍有不同，有额外的活化步骤来实现金属转移作用。

催化循环为：

$$\text{L}_n\text{Pd(II)} + \text{R}^1\text{M} \xrightarrow{\text{金属转移化}} \text{L}_n\text{Pd(II)(R}^1)(\text{R}^1)$$

$$\xrightarrow{\text{还原消除}} \text{R}^1\text{-R}^1 + \text{L}_n\text{Pd(0)}$$



参 考 文 献

1. Tamao, K.; Sumitani, K.; Kiso, Y.; Zembayashi, M.; Fujioka, A.; Kodma, S.-i.; Nakajima, I.; Minato, A.; Kumada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958.
2. Kalinin, V. N. *Synthesis* **1992**, 413.
3. Stanforth, S. P. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263.
4. Park, M.; Buck, J. R.; Rizzo, C. J. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12707.
5. Huang, J.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9889.
6. Uenishi, J.; Matsui, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4353.
7. Li, G. Y. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 63.
8. Anctil, E. J.-G.; Snieckus, V. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 150.
9. Banno, T.; Hayakawa, Y.; Umeno, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 288.
10. Tasler, S.; Lipshutz, B. H. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1190.

Larock 吲哚合成

邻碘苯胺和一个丙炔醇在 Pd 催化下发生偶联反应生成吲哚。

$Pd(OAc)_2$, n-Bu_4NCl, KOAc, DMF

NH_2 I L_2PdCl^- L Cl Pd L I HO

Cl I Pd OH NH_2 Cl Pd I O H

H N Cl Pd O H OH

参 考 文 献

1. Larock, R. C.; Yum, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6689.
2. Larock, R. C.; Yum, E. K.; Refvik, M. D. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7652.
3. Larock, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 111.
4. Walsh, T. F.; Toupence, R. B.; Ujjainwalla, F.; Young, J. R.; Goulet, M. T. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5233.
5. Nishikawa, T.; Wada, K.; Isobe, M. *Biosci. Biotech. Biochem* . **2002**, *66*, 2273.
6. Kalai, T.; Balog, M.; Jeko, J.; Hubbell, W. L.; Hideg, K. *Synthesis* **2002**, 2365.

Lawesson (硫羰基化) 试剂

2,4-双-(4-甲氧基苯基)-1,3-二硫-2,4-二膦杂环丁烷将酮、酰胺和酯中的羰基转变为相应的硫羰基化合物。

Lawesson's 试剂

参考文献

1. Lawesson, S. O.; Perregaad, J.; Scheibye, S.; Meyer, H. J.; Thomsen, I. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1977**, *86*, 679.
2. Navech, J.; Majoral, J. P.; Kraemer, R. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5885.
3. Cava, M. P.; Levinson, M. I. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5061.
4. Luheshi, A. B. N.; Smalley, R. K.; Kennewell, P. D.; Westwood, R. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 123.
5. Luo, Y.; He, L.; Ding, M.; Yang, G.; Luo, A.; Liu, X.; Wu, T. *Heterocycl. Commun.* **2001**, *7*, 37.
6. He, L.; Luo, Y.; Li, K.; Ding, M.; Lu, A.; Liu, X.; Wu, T.; Cai, F. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 1415.
7. Ishii, A.; Yamashita, R.; Saito, M.; Nakayama, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1555.

Leuckart–Wallach 反应

从羰基化合物和一个胺在过量甲酸存在下发生还原胺基化来合成胺，甲酸在这里提供氢而起到还原剂作用。

HCO_2H + CO_2↑ + H_2O

$-H_2O$ HCO_2H

α-胺基醇 亚胺离子中间体

$-CO_2$ $-H^+$

还原

参考文献

1. Leuckart, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2341.
2. Wallach, O. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1892**, *272*, 99.
3. Moore, M. L. *Org. React.* **1948**, *5*, 301. (Review).
4. Mechanism, Lukasiewiez, A. *Tetrahedron* **1963**, *19*, 1789.
5. Bach, R. D. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1647.
6. Doorenbos, N. J.; Solomons, W. E. *Chem. Ind.* **1970**, 1322.
7. Ito, K.; Oba, H.; Sekiya, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 2485.
8. Musumarra, G.; Sergi, C. *Heterocycles* **1994**, *37*, 1033.
9. Kitamura, M.; Lee, D.; Hayashi, S.; Tanaka, S.; Yoshimura, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8685.

Lieben 卤仿反应

碘仿在水中是一个黄色沉淀，常用于检测甲基酮。

$$\mathrm{RCOCH_3} \xrightarrow[\text{NaOH}]{X_2} \mathrm{RCOO^-\,Na^+} + \mathrm{CHX_3} + \mathrm{NaX} \qquad X = \mathrm{Br, I}$$

参考文献

1. Lieben, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1870**, *Suppl. 7*, 218.
2. Rothenberg, G.; Sasson, Y. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13641.
3. Tietze, L. F.; Voss, E.; Hartfiel, U. *Org. Synth.* **1990**, *69*, 238.
4. Madler, M. M.; Klucik, J.; Soell, P. S.; Brown, C. W.; Liu, S.; Berlin, K. D.; Benbrook, D. M.; Birckbichler, P. J.; Nelson, E. C. *Org. Prep. Proced. Int.* **1998**, *30*, 230.
5. Connolly, C J. C.; Hamby, J. M.; Schroeder, M. C.; Barvian, M.; Lu, G. H.; Panek, R. L.; Amar, A.; Shen, C.; Kraker, A. J.; Fry, D. W.; Klohs, W. D.; Doherty, A. M. *Bioorg. Med. Chem. Lett* **1997**, *7*, 2415.
6. Jablonski, L.; Billard, T.; Langlois, B. R. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1055.

Liebeskind-Srogl 偶联（反应）

在硫醇酯和有机硼酸之间经Pd催化发生交叉偶联生成酮。

RC(O)SR[1] + R^2—$B(OH)_2$ —[$Pd_2(dba)_3$, TFP; CuTC, THF]→ RC(O)R^2

配位

$Pd(0)L_2$

氧化加成

R^2—$B(OH)_2$

金属转移化

CuTC

$CuSR^1$ + TC—$B(OH)_2$ +

还原消除

+ $Pd(0)L_2$

参 考 文 献

1. Liebeskind, L. S.; Srogl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11260.
2. Savarin, C.; Srogl, J.; Liebeskind, L. S. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3229.
3. Savarin, C.; Srogl, J.; Liebeskind, L. S. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 91.
4. Liebeskind, L. S.; Srogl, J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 979.
5. Liebeskind, L. S.; Srogl, J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 983.

Lossen 重排

O（氧）-酰基化的羟肟酸用碱处理生成异氰酸酯。

$$R^1C(O)NHOC(O)R^2 \xrightarrow{^-OH} R^1{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{H_2O} R^1{-}NH_2 + CO_2\uparrow$$

$$R^2CO_2^- + R^1{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{:OH_2} R^1NHC(O)OH \xrightarrow{:B} R^1{-}NH_2 + CO_2\uparrow$$

异氰酸酯中间体

参 考 文 献

1. Lossen, W. *Ann*. **1872**, *161*, 347.
2. Bauer, L.; Exner, O. *Angew. Chem*. **1974**, *86*, 419.
3. Lipczynska-Kochany, E. *Wiad. Chem*. **1982**, *36*, 735.
4. Casteel, D. A.; Gephart, R. S.; Morgan, T. *Heterocycles* **1993**, *36*, 485.
5. Zalipsky, S *Chem. Commun*. **1998**, 69.
6. Anilkumar, R.; Chandrasekhar, S.; Sridhar, M. *Tetrahedron Lett*. **2000**, *41*, 5291.
7. Needs, P. W.; Rigby, N. M.; Ring, S. G.; MacDougall, A. *Carbohydr. Res*. **2001**, *333*, 47.

Luche 还原

烯酮在 $NaBH_4$–$CeCl_3$ 下发生1，2–还原。

$NaBH_4$ + $CeCl_3$ ⟶ $HCeCl_2$

1,2- 氢加成

后处理

参 考 文 献

1. Luche, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2226.
2. Li, K.; Hamann, L. G.; Koreeda, M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6569.
3. Cook, G. P.; Greenberg, M. M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4704.
4. Hutton, G.; Jolliff, T.; Mitchell, H.; Warren, S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7905.
5. Moreno-Dorado, F. J.; Guerra, F. M.; Aladro, F. J.; Bustamante, J. M.; Jorge, Z. D.; Massanet, G. M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6997.
6. Barluenga, J.; Fananas, F. J.; Sanz, R.; Garcia, F.; Garcia, N. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4735.
7. Haukaas, M. H.; O'Doherty, G. A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 401.
8. Uttaro, J.-P.; Audran, G.; Galano, J.-M.; Monti, H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2757.

McFadyen-Stevens 还原（反应）

酰基苯磺酰肼用碱处理给出相应的醛。

$$\mathrm{RCONHNHSO_2Ar} \xrightarrow{\text{碱}} \mathrm{RCHO}$$

$$\mathrm{RCONHNHSO_2Ar} \xrightarrow{\mathrm{B:}} \mathrm{RCON{=}NH} \xrightarrow{\text{均裂}} \mathrm{RCHO} + N_2\uparrow$$

参 考 文 献

1. McFadyen, J. S.; Stevens, T. S. *J. Chem. Soc.* **1936**, 584.
2. Newman, M. S.; Caflish, E. G., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 862.
3. Sprecher, M.; Feldkimel, M.; Wilchek, M. *J. Org. Chem*. **1961**, *26*, 3664.
4. Jensen, K. A.; Holm, A. *Acta. Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1787.
5. Babad, H.; Herbert, W.; Stiles, A. W. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2927.
6. Graboyes, H.; Anderson, E. L.; Levinson, S. H.; Resnick, T. M. *J. Heterocycl. Chem*. **1975**, *12*, 1225.
7. Eichler, E.; Rooney, C. S.; Williams, H. W. R. *J. Heterocycl. Chem*. **1976**, *13*, 841.
8. Nair, M.; Shechter, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 793.
9. Dudman, C. C.; Grice, P.; Reese, C. B. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4645.
10. Manna, R. K.; Jaisankar, P.; Giri, V. S. *Synth. Commun*. **1998**, *28*, 9.
11. Jaisankar, P.; Pal, B.; Giri, V. S. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 2569.

McLafferty 碎片化（反应）

羰基化合物在质谱中发生的分子内碎片化反应。

1,5- 夺氢

Norrish（II）

裂解

参 考 文 献

1. McLafferty, F. W. *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 306.
2. Gilpin, J. A.; McLafferty, F. W. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 990.
3. Zollinger, M.; Seibl, J. *Org. Mass Spectrom.* **1985**, *20*, 649.
4. Kingston, D. G. I.; Bursey, J. T.; Bursey, M. M. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 215.
5. Budzikiewicz, H.; Bold, P. *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 709.
6. Stringer, M. B.; Underwood, D. J.; Bowie, J. H.; Allison, C. E.; Donchi, K. F.; Derrick, P. J. *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *27*, 270.
7. Lightner, D. A.; Steinberg, F. S.; Huestis, L. D. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **1998**, *46*, 11.
8. Alvarez, R. M.; Fernandez, A. H.; Chioua, M.; Perez, P. R.; Vilchez, N. V.; Torres, F. G. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 2480.
9. Rychlik, M. *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 555.
10. Jiang, N.; Wang, J.-B.; He, M.-Y. *Chin. J. Chem.* **2002**, *20*, 789.

McMurry 偶联（反应）

羰基用低价钛，如从$TiCl_3/LiAlH_4$产生的Ti(0)处理得到烯基，反应是一个单电子过程。

$$R^1R^2C{=}O \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ TiCl_3,\ LiAlH_4} R^1R^2C{=}CR^1R^2 + TiO$$

$$Ti(III)Cl_3 + LiAlH_4 \longrightarrow Ti(0)$$

单电子转移

自由基负离子中间体

偶联

氧化物覆盖的钛表面

参 考 文 献

1. McMurry, J. E.; Fleming, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708.
2. McMurry, J. E. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513. (Review).
3. Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **1998**, 2549.
4. Hirao, T. *Synlett* **1999**, 175.
5. Yamato, T.; Fujita, K.; Tsuzuki, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2089.
6. Sabelle, S.; Hydrio, J.; Leclerc, E.; Mioskowski, C.; Renard, P.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3645.
7. Williams, D. R.; Heidebrecht, R. W., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1843.
8. Kowalski, K.; Vessieres, A.; Top, S.; Jaouen, G.; Zakrzewski, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2749.
9. Honda, T.; Namiki, H.; Nagase, H.; Mizutani, H. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3035.

Madelung 吲哚合成

强碱作用2-酰胺基甲苯环化生成吲哚。

$NaNH_2$

250 °C

n-BuLi

室温

n-Bu

n-Bu

酸性处理

$- H_2O$

H^+

参 考 文 献

1. Madelung, W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 1128.
2. Houlihan, W. J.; Parrino, V. A.; Uike, Y. *J. Org. Chem*. **1981**, *46*, 4511.
3. Houlihan, W. J.; Uike, Y.; Parrino, V. A. *J. Org. Chem*. **1981**, *46*, 4515.
4. Orlemans, E. O. M.; Schreuder, A. H.; Conti, P. G. M.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3817.
5. Smith, A. B., III; Haseltine, J. N.; Visnick, M. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 2431.
6. Wacker, D. A.; Kasireddy, P. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5189.

Mannich 反应

胺、甲醛和一个带有酸性亚甲基成分的化合物之间的三组分反应发生胺甲基化反应。

R = H, $^{+}NH_2{=}CH_2$ 的盐又称为 Eschenmoser 盐

Mannich 反应也可在碱性条件下发生：

参 考 文 献

1. Mannich, C.; Krosche, W. *Arch. Pharm.* **1912**, *250*, 647.
2. Bordunov, A. V.; Bradshaw, J. S.; Pastushok, V. N.; Izatt, R. M. *Synlett* **1996**, 933.
3. Arend, M.; Westermann, B.; Risch, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1045.
4. Padwa, A.; Waterson, A. G. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 235.
5. List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9336.
6. Schliénger, N.; Bryce, M. R.; Hansen, T. K. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 10023.
7. Bur, S. K.; Martin, S. F. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3221. (Review).
8. McReynolds, M. D.; Hanson, P. R. *Chemtracts* **2001**, *14*, 796. (Review).

9. Vicario, J. L.; Badia, D.; Carrillo, L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 773.
10. Ranu, B. C.; Samanta, S.; Guchhait, S. K. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 983.
11. Martin, S. F. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 895–904. (Review).
12. Padwa, A.; Bur, S. K.; Danca, D. M.; Ginn, J. D.; Lynch, S. M. *Synlett* **2002**, 851–862. (Review).
13. Yang, X.-F.; Wang, M.; Varma, R. S.; Li, C.-J. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 657.

Marshall 硼化物碎片化（反应）

参见 Grob 碎片化反应（P. 166）。事实上，Marshall 硼化物碎片化也属于 Grob 碎片化一类。

OMs

$BH_3 \cdot SMe_2$

NaOMe

OMs

$BH_3 \cdot SMe_2$

OMs

H_2B H

^{-}OMe

≡

OMs

H_2B H

^{-}OMe

参 考 文 献

1. Marshall, J. A.; Huffman, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6358.
2. Marshall, J. A. *Synthesis* **1971**, 229.
3. Wharton, P. S.; Sundin, C. E.; Johnson, D. W.; Kluende, H. C. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 34.
4. Minnard, A. J.; Wijinberg, J. B. P. A.; de Groot, A. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4755.
5. Zhabinskii, V.; Minnard, A. J.; Wijinberg, J. B. P. A.; de Groot, A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4022.
6. Minnard, A. J.; Stork, G. A.; Wijinberg, J. B. P. A.; de Groot, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2344.

Martin 硫化物脱水剂

仲醇和叔醇脱水成烯，但伯醇生成醚。参见 Burgess 脱水剂。

$$\text{(CH}_3)_3\text{COH} \xrightarrow{Ph_2S[OC(CF_3)_2Ph]_2} \text{(CH}_3)_2\text{C=CH}_2 + Ph_2S{=}O + HOC(CF_3)_2Ph$$

H–O*t*Bu ; $Ph_2S[OC(CF_3)_2Ph]_2$ ⇌ $HOC(CF_3)_2Ph$ + $Ph_2S^+OC(CF_3)_2Ph$ / ^-O-*t*Bu

此醇是酸性的

⟶ H–$OC(CF_3)_2Ph$; $Ph_2S(OC(CF_3)_2Ph)$–O-*t*Bu —质子化→

$^-OC(CF_3)_2Ph$ + $Ph_2S(O^+HC(CF_3)_2Ph)$–O-*t*Bu ⟶ Ph_2S^+–O-*t*Bu (H) ← $^-OC(CF_3)_2Ph$

—β-消除 / E1cb→ $(CH_3)_2C{=}CH_2$ + $Ph_2S{=}O$ + $HOC(CF_3)_2Ph$

参考文献

1. Martin, J. C.; Arhart, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2339, 2341.
2. Martin, J. C.; Arhart, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4327.
3. Martin, J. C.; Arhart, R. J.; Franz, J. A.; Perozzi, E. F.; Kaplan, L. J. *Org. Synth.* **1973**, *53*, 1850.
4. Bartlett, P. D.; Aida, T.; Chu, H.-K.; Fang, T.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3515.
5. Tse, B.; Kishi, Y. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7807.

6. Winkler, J. D.; Stelmach, J. E.; Axten, J. *Tetrahedron Lett* **1996**, *37*, 4317.
7. Gais, H. J.; Schmiedl, G.; Ossenkamp, R. K. L. *Liebigs Ann.* **1997**, 2419.
8. Box, J. M.; Harwood, L. M.; Humphreys, J. L.; Morris, G. A.; Redon, P. M.; Whitehead, R. C. *Synlett* **2002**, 358.
9. Myers, A. G.; Glatthar, R.; Hammond, M.; Harrington, P. M.; Kuo, E. Y.; Liang, J.; Schaus, S. E.; Wu, Y.; Xiang, J.-N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5380.

Masamune–Roush 条件

用于对碱敏感的醛和膦酸酯的Horner–Wadsworth–Emmons反应。

AcO CHO + $(EtO)_2P$ OEt

α-酮基或α-烷氧羰基膦酸酯

(DBU)

LiCl, CH_3CN

AcO CO_2Et

$(EtO)_2P$ OEt

H

去质子化

$(EtO)_2P$ OEt

LiCl

螯合

Li

$(EtO)_2P$ OEt

H

AcO

EtO_2C P–OEt OEt

AcO

EtO_2C $P(OEt)_2$

AcO

AcO CO_2Et

参 考 文 献

1. Blanchette, M. A.; Choy, W.; Davis, J. T.; Essenfeld, A. P.; Masamune, S.; Roush, W. R.; Sakai, T. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2183.
2. Marshall, J. A.; DuBay, W. J. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1703.
3. Tius, M. A.; Fauq, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1035.
4. Tius, M. A.; Fauq, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6389.
5. Rychnovsky, S. D.; Khire, U. R.; Yang, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2058.
6. Dixon, D. J.; Foster, A. C.; Ley, S. V. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 123.

Meerwein 芳基化（反应）

不饱和化合物由重氮盐产生的自由基芳基化反应。

$$ArN_2^+\ Cl^- + RCH{=}C(R^1)Z \xrightarrow{CuCl_2} RC(Ar){=}C(R^1)Z$$

Z = Ar, C=C, C=O, CN, H

$$ArN_2^+\ Cl^- \xrightarrow{CuCl_2} Ar\bullet + N_2\uparrow + CuCl + Cl_2\uparrow$$

$$Ar\bullet + RCH{=}C(R^1)Z \xrightarrow{\text{自由基加成}} RCH(Ar)\text{–}\dot{C}(R^1)Z \xrightarrow{CuCl_2} RC(Ar){=}C(R^1)Z + CuCl$$

参 考 文 献

1. Meerwein, H.; Buchner, E.; van Emster, K. *J. Prakt. Chem.* **1939**, *152*, 237.
2. Rondestvedt, C. S., Jr. *Org. React.* **1976**, *24*, 225.
3. Raucher, S.; Koolpe, G. A. *J. Org. Chem*. **1983**, *48*, 2066.
4. Sutter, P.; Weis, C. D. *J. Heterocycl. Chem*. **1987**, *24*, 69.
5. Schmidt, A. H.; Schmitt, G.; Diedrich, H. *Synthesis* **1990**, 579.
6. Nock, H.; Schottenberger, H. *J. Org. Chem*. **1993**, *58*, 7045.
7. Takahashi, I.; Muramatsu, O.; Fukuhara, J.; Hosokawa, Y.; Takeyama, N.; Morita, T.; Kitajima, H. *Chem. Lett.* **1994**, 465.
8. Brunner, H.; Bluchel, C.; Doyle, M. P. *J. Organomet. Chem*. **1997**, *541*, 89.
9. Mella, M.; Coppo, P.; Guizzardi, B.; Fagnoni, M.; Freccero, M.; Albini, A. *J. Org. Chem*. **2001**, *66*, 6344.
10. Milanesi, S.; Fagnoni, M.; Albini, A. *Chem. Commun*. **2003**, 216.

Meerwein-Ponndorf-Verley 还原

用 Al(OPr^i)$_3$ / Pr^{i}OH 体系将酮还原为醇。

Al(O*i*-Pr)$_3$
HO*i*-Pr
R^1 R^2 OH +

Al(O*i*-Pr)$_3$
螯合
R^1 O*i*-Pr R^2 O Al O*i*-Pr H O
i-PrO O*i*-Pr Al O O R^1 R^2 H

负氢转移
O + O Al(O*i*-Pr)$_2$ R^1 R^2
H$^+$
OH R^1 R^2

参考文献

1. Meerwein, H.; Schmidt, R. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *444*, 221.
2. Ashby, E. C *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 414. (Review).
3. de Graauw, C. F.; Peters, J. A.; van Bekkum, H.; Huskens, J. *Synthesis* **1994**, 1007.
4. Aremo, N.; Hase, T. *Org. React.* **2001**, *42*, 3637. (Review).
5. Campbell, E. J.; Zhou, H.; Nguyen, S. T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1020.
6. Faller, J. W.; Lavoie, A. R. *Organometallics* **2002**, *21*, 2010.
7. Nishide, K.; Node, M. *Chirality* **2002**, *14*, 759.
8. Jerome, J. E.; Sergent, R. H. *Chem. Ind.* **2003**, *89*, 97.

Meinwald 重排

双环环氧化物经酸处理生成重排的醛。

参 考 文 献

1. Meinwald, J.; Labana, S. S.; Chadha, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *85*, 582.
2. Meinwald, J.; Labana, S. S.; Labana, L. L.; Wahl, G. H., Jr. *Tetrahedron Lett.* **1965**, *23*, 1789.
3. Niwayama, S.; Noguchi, H.; Ohno, M.; Kobayashi, S. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 665.
4. Niwayama, S.; Kobayashi, S.; Ohno, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3290.
5. Kim, W.; Kim, H.; Rhee, H. *Heterocycles* **2000**, *53*, 219.
6. Rhee, H.; Yoon, D.-O.; Jung, M. E. *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids* **2000**, *19*, 619.
7. Sun, H.; Yang, J.; Amaral, K. E.; Horenstein, B. A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2451.

Meisenheimer 络合物

也称为 Meisenheimer-Jackson 盐，是在某些 S_NAr 反应中出现的稳定的中间体。

Sanger 试剂

RNH_2

S_NAr

原位进攻

S_NAr，慢，决速步骤

原位取代

fast

F^- +

Meisenheimer 络合物（Meisenheimer-Jackson 盐）

用Sanger 试剂的反应比用相应的氯、溴或碘代二硝基苯的反应要快一点，因为氟的吸电子能力最强。反应速度与离去基团的离去能力无关。

参 考 文 献

1. Meisenheimer, J. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1902**, *323*, 205.
2. Strauss, M. J. *Acc. Chem. Res*. **1974**, *7*, 181. (Review).
3. Bernasconi, C. F. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 147. (Review).
4. Terrier, F. *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 77. (Review).
5. Buncel, E.; Dust, J. M.; Manderville, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6072.
6. Sepulcri, P.; Goumont, R.; Halle, J.-C.; Buncel, E.; Terrier, F. *Chem. Commun.* **1997**, 789.

7. Weiss, R.; Schwab, O.; Hampel, F. *Chem.— Eur. J.* **1999**, *5*, 968.
8. Hoshino, K.; Ozawa, N.; Kokado, H.; Seki, H.; Tokunaga, T.; Ishikawa, T. *J. Org. Chem*. **1999**, *64*, 4572.
9. Adam, W.; Makosza, M.; Zhao, C.-G.; Surowiec, M. *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 1099.
10. Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *J. Org. Chem* . **2002**, *67*, 2548.
11. Kim, H.-Y.; Song, H.-G. *Appl. Microbiol. Biotech*. **2003**, *61*, 150.

Meisenheimer 重排

[1,2]- σ重排：

[2,3]- σ重排：

参 考 文 献

1. Meisenheimer, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1919**, *52*, 1667.
2. [1,2]-Sigmatropic rearrangement, Castagnoli, N. Jr.; Craig, J. C.; Melikian, A. P.; Roy, S. K. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 4319.
3. [2,3]-Sigmatropic rearrangement, Yamamoto, Y.; Oda, J.; Inouye, Y. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 303.
4. Johnston, R. A. W. *Mech. Mol. Migr.* **1969**, *2*, 249. (Review).
5. Kurihara, T.; Sakamoto, Y.; Matsumoto, H.; Kawabata, N.; Harusawa, S.; Yoneda, R. *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, *42*, 475.
6. Molina, J. M.; El-Bergmi, R.; Dobado, J. A.; Portal, D. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8574.
7. Blanchet, J.; Bonin, M.; Micouin, L.; Husson, H.-P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8279.

Meyer-Schuster 重排

α-炔基取代的仲或叔醇经1，3-迁移异构化为α,β-不饱和羰基化合物。当炔基是终端炔时，产物是醛，炔基为中间炔时，产物为酮。

H⁺, H_2O

H^+

E1

$:OH_2$

H^+

互变异构

参考文献

1. Swaminathan, S.; Narayanan, K. V. *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 429. (Review).
2. Edens, M.; Boerner, D.; Chase, C. R.; Nass, D.; Schiavelli, M. D. *J. Org. Chem*. **1977**, *42*, 3403.
3. Cachia, P.; Darby, N.; Mak, T. C. W.; Money, T.; Trotter, J. *Can. J. Chem*. **1980**, *58*, 1172.
4. Andres, J.; Cardenas, R.; Silla, E.; Tapia, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 666.
5. Tapia, O.; Lluch, J. M.; Cardenas, R.; Andres, J. *J. Am. Chem. Soc*. **1989**, *111*, 829.
6. Omar, E. A.; Tu, C.; Wigal, C. T.; Braun, L. L. *J. Heterocycl. Chem*. **1992**, *29*, 947.
7. Yoshimatsu, M.; Naito, M.; Kawahigashi, M.; Shimizu, H.; Kataoka, T. *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 4798.
8. Lorber, C. Y.; Osborn, J. A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 853.
9. Chihab-Eddine, A.; Daich, A.; Jilale, A.; Decroix, B. *J. Heterocycl. Chem*. **2000**, *37*, 1543.

Michael 加成（反应）

亲核的碳原子对α,β-不饱和体系的共轭加成。

例：

NaCH(CO$_2$Et)$_2$　ONa　CO$_2$Et　CO$_2$Et　酸性处理　O　CO$_2$Et　CO$_2$Et

例：

O　R_2CuX　O　R

O　R　Cu　R　共轭加成　O　H$^+$　R　后处理　O　R

参 考 文 献

1. Michael, A. *J. Prakt. Chem*. **1887**, *35*, 349.
2. Hunt, D. A. *Org. Prep. Proced. Int* **1989**, *21*, 705.
3. D'Angelo, J.; Desmaele, D.; Dumas, F.; Guingant, Ae. *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 459.
4. Hoz, S. *Acc. Chem. Res*. **1993**, *26*, 69. (Review).
5. Ihara, M.; Fukumoto, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1010.
6. Itoh, T.; Shirakami, S. *Heterocycles* **2001**, *55*, 37.
7. Cai, C.; Soloshonok, V. A.; Hruby, V. J. *J. Org. Chem*. **2001**, *66*, 1339.
8. Sundararajan, G.; Prabagaran, N. *Org. Lett*. **2001**, *3*, 389.
9. Amstrong, A.; Critchley, T. J.; Gourdel-Martin, M.-E.; Kelsey, R. D.; Mortlock, A. A. *Perkin I* **2002**, 1344.
10. Bolm, C.; Kasyan, A.; Heider, P.; Saladin, S.; Drauz, K.; Günther, K.; Wagner, C. *Org. Lett*. **2002**, *4*, 2265.
11. Eilitz, U.; Leßmann, F.; Seidelmann, O.; Wendisch, V. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 189.

Michaelis–Arbuzov 膦酸酯合成

从卤代烃和亚磷酸酯生成膦酸酯。

通式：

$$(R^1O)_3P + R_2{-}X \xrightarrow{\Delta} R_2{-}P(=O)(OR^1){-}OR^1 + R^1{-}X$$

R^1 = 烷基，等；R_2 = 烷基，酰基等；X = Cl, Br, I

例：

$$(CH_3O)_3P + BrCH_2COOCH_3 \xrightarrow{\Delta} (CH_3O)_2P(=O)CH_2COOCH_3 + CH_3Br\uparrow$$

$$(CH_3O)_3P: + BrCH_2COOCH_3 \xrightarrow{S_N2} (CH_3O)_2(O)P^+CH_2COOCH_3 \; Br^-$$

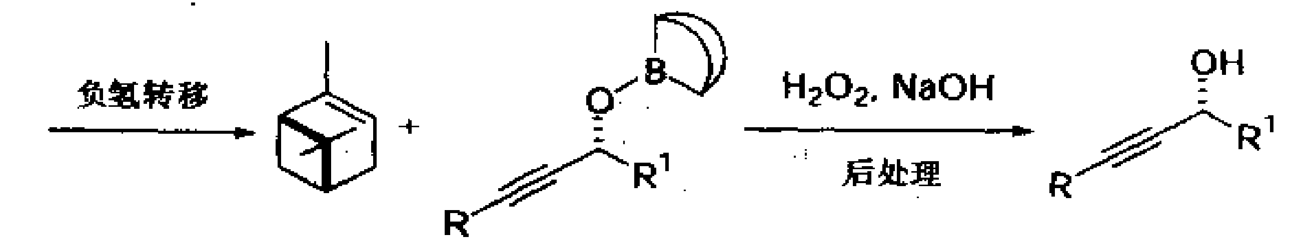
$$\xrightarrow{S_N2} (CH_3O)_2P(=O)CH_2COOCH_3 + CH_3Br\uparrow$$

参考文献

1. Michaelis, A.; Kaehne, R. *Ber.* **31**, 1048 (1898).
2. Arbuzov, A. E. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, *38*, 687.
3. Swaminathan, S.; Narayanan, K. V. *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 429. (Review).
4. Gellespie, P.; Ramirez, F.; Ugi, I.; Marquarding, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 91.
5. Bhattacharya, A. K.; Thyagarajan, G. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415. (Review).
6. Waschbusch, R.; Carran, J.; Marinetti, A.; Savignac, P. *Synthesis* **1997**, 672.
7. Kato, T.; Tejima, M.; Ebiike, H.; Achiwa, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1996**, *44*, 1132.
8. Griffith, J. A.; McCauley, D. J.; Barrans, R. E., Jr.; Herlinger, A. W. *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 4317.
9. Kiddle, J. J.; Gurley, A. F. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2000**, *160*, 195.
10. Bhattacharya, A. K.; Stolz, F.; Schmidt, R. R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5393.
11. Nifantiev, E. E.; Khrebtova, S. B.; Kulikova, Y. V.; Predvoditelev, D. A.; Kukhareva, T. S.; Petrovskii, P. V.; Rose, M.; Meier, C. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 251.
12. Battaggia, S.; Vyle, J. S. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 861.

Midland 还原（反应）

用 B-3-α-蒎烯-9-BBN 对酮进行不对称还原。



参 考 文 献

1. Midland, M. M.; Tramontano, A.; Zederic, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2352.
2. Midland, M. M.; McDowell, D. C.; Hatch, R. L.; Tramontano, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 867.
3. Brown, H. C.; Pai, G. G.; Jadhav, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1531.
4. Brown, H. C.; Pai, G. G. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1606.
5. Singh, V. K. *Synthesis* **1992**, 605.
6. Williams, D. R.; Fromhold, M. G.; Earley, J. D. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2721.

Miller-Snyder 芳氰合成

先后用羟胺及对硝基苯腈将醛转变为腈。

R−CH$_2$O —(H_2N-OH)→ 肟 —($O_2N-C_6H_4-CN$)→ R−CN + HO−C_6H_4−CN

S_NAr

$-NO_2^-$

消除

参考文献

1. Snyder, M. R. *J. Org. Chem* . **1974**, *39*, 3343.
2. Miller, M. J.; Loudon, G. M. *J. Org. Chem*. **1975**, *40*, 126.
3. Snyder, M. R. *J. Org. Chem* . **1975**, *40*, 2879.
4. Kumar, H. M. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, P. T.; Yadav, J. S. *Synthesis* **1999**, 586.
5. Chakraborti, A. K.; Kaur, G. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13265.
6. Paraskar, A. S.; Jagtap, H. S.; Sudalai, A. *J. Chem. Res. (S)*, **2000**, 30.
7. Das, B.; Ramesh, C.; Madhusudhan, P. *Synlett* **2000**, 1599.
8. Srinivas, K. V. N. S.; Reddy, E. B.; Das, B. *Synlett* **2002**, 625.

Mislow-Evans 重排

烯丙基硫化物进行的[2, 3]-σ重排。

参考文献

1. Tang, R.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2100.
2. Evans, D. A.; Andrews, G. C.; Sims, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4956.
3. Evans, D. A.; Andrews, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3672.
4. Evans, D. A.; Andrews, G. C. *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 147. (Review).
5. Masaki, Y.; Sakuma, K.; Kaji, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, *33*, 2531.
6. Jones-Hertzog, D. K.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9077.
7. Jones-Hertzog, D. K.; Jorgensen, W. L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6682.
8. Mapp, A. K.; Heathcock, C. H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 23.
9. Zhou, Z. S.; Flohr, A.; Hilvert, D. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8334.
10. Shinada, T.; Fuji, T.; Ohtani, Y.; Yoshida, Y.; Ohfune, Y. *Synlett* **2002**, 1341.

Mitsunobu 反应

用 DEAD 和 PPh_3 产生的亲核物种将醇进行 S_N2 转化反应。

参 考 文 献

1. Mitsunobu, O.; Yamada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 2380.
2. Mitsunobu, O. *Synthesis* **1981**, 1. (Review).
3. Hughes, D. L. *Org. React.* **1992**, *42*, 335–656. (Review).
4. Hughes, D. L. *Org. Prep. Proc. Int.* **1996**, *28*, 127. (Review).
5. Barrett, A. G. M.; Roberts, R. S.; Schroeder, J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2999.
6. Racero, J. C.; Macias-Sanchez, A. J.; *et al.* *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7786.
7. Langlois, N.; Calvez, O. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8285.
8. Charette, A. B.; Janes, M. K.; Boezio, A. A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2178.
9. Ahn, C.; Correia, R.; DeShong, P. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1751.
10. Dandapani, S.; Curran, D. P. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3855.
11. Bitter, I.; Csokai, V. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2261.

Miyaura 硼化反应

芳基卤和二硼化试剂在Pd催化下反应生成芳基硼酸酯。

Ar—I + B—B (pinacol) —Pd(0), 碱→ Ar—B(pin)

Ar—I + $L_2Pd(0)$ —氧化加成→ Ar—Pd(L)(L)—I

B—B (pinacol) —碱→ base—B—B$^-$ —金属转移化, Ar(L)Pd(L)I→

I—B(pin) + L₂Pd(Ar)—B(pin) —还原消除→ Ar—B(pin) + $L_2Pd(0)$

参 考 文 献

1. Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 7508.
2. Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457. (Review).
3. Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *576*, 147. (Review).
4. Carbonnelle, A.-C.; Zhu, J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3477.
5. Willis, D. M.; Strongin, R. M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8683.
6. Takahashi, K.; Takagi, J.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Chem. Lett.* **2000**, 126.
7. Todd, M. H.; Abell, C. *J. Comb. Chem.* **2001**, *3*, 319.
8. Giroux, A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 233.

Moffatt 氧化(反应)

用DDC和DMSO氧化醇，又称 **Pfitzner–Moffatt** 氧化。

OH
R1 R2 —DCC / DMSO, HX→ R1(C=O)R2

N=C=N —H^+→ H +N=C=N ... O⁻–S+

→ HN–C=N, O–S+ ... :O–H, R1 R2 → HN–C=N...H, O–S–O, R1 R2

→ 1，3二环己基脲 + 硫叶立德

→ R1(C=O)R2 + $(CH_3)_2S$↑

参考文献

1. Pfitzner, K. E.; Moffatt, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3027.
2. Schobert, R. *Synthesis* **1987**, 741.
3. Liu, H. J.; Nyangulu, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3167.
4. Tidwell, T. T. *Org. React.* **1990**, *39*, 297. (Review).

5. Gordon, J. F.; Hanson, J. R.; Jarvis, A. G.; Ratcliffe, A. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1992**, 3019.
6. Krysan, D. J.; Haight, A. R.; Lallaman, J. E.; *et al. Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, *25*, 437.
7. Wnuk, S. F.; Ro, B.-O.; Valdez, C. A.; *et al. J. Med. Chem*. **2002**, *45*, 2651.

Morgan-Walls 反应（Pictet-Hubert 反应）

Morgan-Walls 反应

$POCl_3$

$ZnCl_2$

Pictet-Hubert 反应

参考文献

1. Pictet, A.; Hubert, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 1182.
2. Morgan, C. T.; Walls, L. P. *J. Chem. Soc.* **1931**, 2447.
3. Morgan, C. T.; Walls, L. P. *J. Chem. Soc.* **1932**, 2225.
4. Gilman, H.; Eisch, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4423.
5. Hollingsworth, B. L.; Petrow, V. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3664.
6. Nagarajan, K.; Shah, R. K. *Indian J. Chem.* **1972**, *10*, 450.
7. Sivasubramanian, S.; Muthusubramanian, S.; Ramasamy, S.; Arumugam, N. *Indian J. Chem., Sect. B* **1981**, *20B*, 552.
8. Atwell, G. J.; Baguley, B. C.; Denny, W. A. *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 774.
9. Peytou, V.; Condom, R.; Patino, N.; Guedj, R.; Aubertin, A.-M.; Gelus, N.; Bailly, C.; Terreux, R.; Cabrol-Bass, D. *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 4042.

Mori–Ban indole 吲哚合成

邻卤代苯胺和侧链烯烃之间的分子内Heck反应制备吲哚。

CO_2Me Br N Ac — $Pd(OAc)_2$, Ph_3P / $NaHCO_3$, DMF, 130 °C, → CO_2Me N Ac

$Pd(OAc)_2$ 还原为 Pd(0):

AcO—Pd—OAc + :PPh_3 → AcO^- + $Ph_3\overset{+}{P}$—Pd—OAc

Pd(0) + AcO^- + O=C(CH₃)—O—$\overset{+}{P}Ph_3$ → O=PPh_3 + $(CH_3CO)_2O$

Mori–Ban 吲哚合成:

CO_2Me Br N Ac — Pd(0) / 氧化加成 → Br PdL_n CO_2Me N Ac — 插入 →

MeO_2C $PdBrL_n$ H N Ac — β- H消除 ⇌ H—$PdBrL_n$ + CO_2Me N Ac

PdH 加成 → (indoline: CH_2CO_2Me, $PdBrL_n$, H, N–Ac) β-H消除 → (indole: CH_2CO_2Me, N–Ac)

Pd(0) 再生：

$$H{-}PdBrL_n + NaHCO_3 \longrightarrow Pd(0) + NaBr + H_2O + CO_2\uparrow$$

参考文献

1. Mori–Ban indole synthesis, (a) Mori, M.; Chiba, K.; Ban, Y. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *12*, 1037; (b) Ban, Y.; Wakamatsu, T.; Mori, M. *Heterocycles* **1977**, *6*, 1711.
2. Reduction of $Pd(OAc)_2$ to Pd(0), (a) Amatore C.; Carre, E.; Jutand, A.; M'Barki, M. A.; Meyer, G. *Organometallics* **1995**, *14*, 5605; (b) Amatore C.; Carre, E.; M'Barki, M. A. *Organometallics* **1995**, *14*, 1818; (c) Amatore C.; Jutand, A.; M'Barki, M. A. *Organometallics* **1992**, *11*, 3009; (d) Amatore C.; Azzabi, M; Jutand. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375.
3. Li, J. J. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8425.
4. Gelpke, A. E. S.; Veerman, J. J. N.; Goedheijt, M. S.; Kamer, P. C. J.; Van Leuwen, P. W. N. M.; Hiemstra, H. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6657.
5. Sparks, S. M.; Shea, K. J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6721.
6. Bosch, J.; Roca, T.; Armengol, M.; Fernandez-Forner, D. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1041.

Morin 重排

配尼西林砜经酸催化转变为头孢霉素，该重排可能对其它杂环类亚砜化合物也是适用的。

cat. TsOH

二甲苯，Δ

质子化

开环

次磺酸

$-H^+$

参考文献

1. Morin, R. B.; Jackson, B. G.; Mueller, R. A.; Lavagnino, E. R.; Scanlon, W. B.; Andrews, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1896.
2. Morin, R. B.; Jackson, B. G.; Mueller, R. A.; Lavagnino, E. R.; Scanlon, W. B.; Andrews, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1401.
3. Morin, R. B.; Spry, D. O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 335.
4. Gottstein, W. J.; Misco, P. F.; Cheney, L. C. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2765.

5. Chen, C. H. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 25.
6. Mah, H.; Nam, K. D.; Hahn, H.-G. *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 1447.
7. Farina, V.; Kant, J. *Synlett* **1994**, 565.
8. Hart, D. J.; Magomedov, N. A. *J. Org. Chem*. **1999**, *64*, 2990.
9. Freed, J. D.; Hart, D. J.; Magomedov, N. A. *J. Org. Chem*. **2001**, *66*, 839.

Mukaiyama 醇醛反应

Lewis 酸催化的醛和硅基烯醇醚之间的 Aldol 缩合反应。

Mukaiyama Michael 加成

Lewis 酸催化的硅基烯醇醚对 α，β-不饱和体系的Michael 加成。

参考文献

1. Mukaiyama, T.; Narasaka, K.; Banno, K. *Chem. Lett.* **1973**, 1011.
2. Mukaiyama, T.; Narasaka, K.; Banno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7503.
3. Langer, P.; Koehler, V. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1597.
4. Matsukawa, S.; Okano, N.; Imamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 103.
5. Delas, C.; Blacque, O.; Moise, C. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8269.
6. Ishihara, K.; Kondo, S.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9125.
7. Kumareswaran, R.; Reddy, B. G.; Vankar, Y. D. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7493.
8. Armstrong, A.; Critchley, T. J.; Gourdel-Martin, M.-E.; Kelsey, R. D.; Mortlock, A. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1344.
9. Clézio, I. L.; Escudier, J.-M.; Vigroux, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 161.
10. Muñoz-Muñiz, O.; Quintanar-Audelo, M.; Juaristi, E. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1622.

Mukaiyama 酯化(反应)

用类似2-氯-1-甲基吡啶碘化物(Mukaiyama 试剂)之类 Mukaiyama 试剂进行的酯化反应。

通式：

$$R_1CO_2H + R_2OH \xrightarrow[\text{(Mukaiyama 试剂)}]{\text{2-X-1-}R_3\text{-吡啶鎓 }Y^-,\ \text{碱}} R_1CO_2R_2 + \text{1-}R_3\text{-2-吡啶酮}$$

X = F, Cl, Br

例：

$$\text{2-糠酸} + \text{BnOH} \xrightarrow[Bu_3N,\ CH_2Cl_2]{\text{2-溴-1-乙基吡啶鎓 }BF_4^-} \text{2-糠酸苄酯}$$

机理：S_NAr，$-H^+$；$-Br^-$；HÖ−Bn 进攻；生成 OBn 酯 + 1-乙基-2-吡啶酮，H^+ → 2-羟基-1-乙基吡啶鎓。

用 Mukaiyama 试剂生成酰胺的过程具有相似的机理[4]。

参 考 文 献

1. Mukaiyama, T.; Usui, M.; Shimada, E.; Saigo, K. *Chem. Lett.* **1975**, 1045.
2. Hojo, K.; Kobayashi, S.; Soai, K.; Ikeda, S.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1977**, 635.
3. Mukaiyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 707.
4. For amide formation, see: Huang, H.; Iwasawa, N.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1984**, 1465.
5. Nicolaou, K. C.; Bunnage, M. E.; Koide, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8402.
6. Yong, Y. F.; Kowalski, J. A.; Lipton, M. A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1540.
7. Folmer, J. J.; Acero, C.; Thai, D. L.; Rapoport, H. *J. Org. Chem* . **1998**, *63*, 8170.

Myers–Saito 环化(反应)

有时又称为 Schmittel 环化（反应）。 参见 Bergman 环化（反应）。

Δ or hν

H 供体

可逆

丙二烯基烯炔

双自由基

参 考 文 献

1. Myers, A. G.; Proteau P. J.; Handel, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7212.
2. Saito, K.; Watanabe, T.; Takahashi, K. *Chem. Lett.* **1989**, 2099.
3. Saito, I.; Nagata, R.; Yamanaka, H.; Murahashi, E. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31* 2907.
4. Myers, A. G.; Dragovich, P. S.; Kuo, E. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9369.
5. Schmittel, M.; Strittmatter, M.; Kiau, S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4975.
6. Engels, B.; Lennartz, C.; Hanrath, M.; Schmittel, M.; Strittmatter, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1960.
7. Ferri, F.; Bruckner, R.; Herges, R. *New J. Chem.*, **1998**, *22*, 531.
8. Bruckner, R.; Suffert, J. *Synlett* **1999**, 657–679. (Review).
9. Kim, C.-S.; Diez, C.; Russell, K. C. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1555.
10. Cramer, C. J.; Kormos, B. L.; Seierstad, M.; Sherer, E. C.; Winget, P. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1881.

11. Stahl, F.; Moran, D.; Schleyer, P. von R.; Prall, M.; Schreiner, P. R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1453.
12. Musch, P. W; Remenyi, C.; Helten, H.; Engels, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1823.

Nametkin 重排

包括一个甲基迁移的氯代莰烷的重排。

R Cl Δ R

R Cl 异裂 Cl^- + R +

甲基迁移 R + H Cl^- R

参 考 文 献

1. Nametkin, S. S. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1923**, *432*, 207.
2. Bernstein, D. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2281.
3. Kossanyi J.; Furth, B.; Morizur, J. P. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 395.
4. Moews, P. C.; Knox, J. R.; Vaughan, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 260.
5. Starling, S. M.; Vonwiller, S. C.; Reek, J. N. H. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2262.
6. Martinez, A. G.; Vilar, E. T.; Fraile, A. G.; Fernandez, A. H.; De La Moya, C. S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4607.

Nazarov 环化（反应）

酸催化下双乙烯酮进行电环化反应生成环戊烯酮。

H⁺

H⁺ 质子化 OH 4π 电环化

HO HO H

OH 互变异构 O

参 考 文 献

1. Nazarov, I. N. Torgov, I. B.; Terekhova, L. N. *Bull. Acad. Sci. (USSR)* **1942**, 200.
2. Habermas, K. L.; Denmark, S. E.; Jones, T. K. *Org. React.* **1994**, *45*, 1. (Review).
3. Kuroda, C.; Koshio, H.; Koito, A.; Sumiya, H.; Murase, A.; Hitono, Y. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6441.
4. Giese, S.; Kastrup, L.; Stiens, D.; West, F. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1970.
5. Kim, S.-H.; Cha, J. K. *Synthesis* **2000**, 2113.
6. Giese, S.; West, F. G. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 10221.
7. Fernández M., A.; Martín de la Nava, E. M.; González, R. R. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1049.
8. Harmata, M.; Lee, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14328.
9. Leclerc, E.; Tius, M. A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1171.

Neber 重排

从对甲苯磺酰酮肟和碱生成α-胺基酮。

1. KOEt
2. H_2O

+ $C_7H_7SO_3H$

酮肟

α-胺基酮

EtO⁻

去质子化

环化

$C_7H_7SO_3H$ +

水解

氮杂环丙烯中间体

参 考 文 献

1. Neber, P. W.; v. Friedolsheim, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1926**, *449*, 109.
2. O'Brien, C. *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 81. (Review).
3. Kakehi, A.; Ito, S.; Manabe, T.; Maeda, T.; Imai, K. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2514.
4. Friis, P.; Larsen, P. O.; Olsen, C. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 661.
5. Corkins, H. G.; Storace, L.; Osgood, E. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3156.
6. Parcell, R. F.; Sanchez, J. P. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5229.
7. Verstappen, M. M. H.; Ariaans, G. J. A.; Zwanenburg, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8491.
8. Mphahlele, M. J. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, *144–146*, 351.
9. Banert, K.; Hagedorn, M.; Liedtke, C.; Melzer, A.; Schoffler, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 257.
10. Palacios, F.; Ochoa de Retana, A. M.; Gil, J. I. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *41*, 5363.
11. Ooi, T.; Takahashi, M.; Doda, K.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7640.

Nef 反应

伯或仲硝基烷烃经酸处理生成相应的羰基化合物。

氮酸酯

氮酸

参 考 文 献

1. Nef, J. U. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *280*, 263.
2. Pinnick, H. W. *Org. React.* **1990**, *38*, 655. (Review).
3. Hwu, J. R.; Gilbert, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5917.
4. Ceccherelli, P.; Curini, M.; Marcotullio, M. C.; Epifano, F.; Rosati, O. *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 3057.
5. Adam, W.; Makosza, M.; Saha-Moeller, C. R.; Zhao, C.-G. *Synlett* **1998**, 1335.
6. Shahi, S. P.; Vankar, Y. D. *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 4321.
7. Capecchi, T.; de Koning, C. B.; Michael, J. P. *Perkin 1* **2000**, 2681.
8. Ballini, R.; Bosica, G.; Fiorini, D.; Petrini, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5233.
9. Petrus, L.; Petrusova, M.; Pham-Huu, D.-P.; Lattova, E.; Pribulova, B.; Turjan, J. *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 383.

Negishi 交叉偶联反应

Pd 催化的有机锌和有机卤代物，三氟磺酸酯等之间发生的交叉偶联反应，催化循环可见 234 页上的 Kumada 偶联反应。

$$R{-}X + R^1{-}ZnX \xrightarrow{Pd(0)} R{-}R^1 + ZnX_2$$

$$R{-}X + L_2Pd(0) \xrightarrow{\text{氧化加成}} R(L)_2Pd{-}X \xrightarrow[\text{金属转移异构化}]{R^1{-}ZnX}$$

$$ZnX_2 + R(L)_2Pd{-}R^1 \xrightarrow{\text{还原消除}} R{-}R^1 + L_2Pd(0)$$

参考文献

1. Negishi, E.-I.; Baba, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 596.
2. Negishi, E.-I.; *et al. J. Org. Chem*. **1977**, *42*, 1821.
3. Negishi, E.-I. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340. (Review).
4. Erdik, E. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9577. (Review).
5. Negishi, E.-I.; Liu, F. In *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; **1998**, Diederich, F.; Stang, P. J. eds.; Wiley–VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, pp 1–47. (Review).
6. Yus, M.; Gomis, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5721.
7. Lutzen, A.; Hapke, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2292.
8. Fang, Y.-Q.; Polson, M. I. J.; Hanan, G. S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5.
9. Arvanitis, A. G.; Arnold, C. R.; Fitzgerald, L. W.; Frietze, W. E.; Olson, R. E.; Gilligan, P. J.; Robertson, D. W. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 289.
10. Ma, S.; Ren, H.; Wei, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4817.

Nenitzescu 吲哚合成

对苯醌和β-胺基丁烯酸酯缩合生成5-羟基吲哚。

R^1, CO_2R^3, HN, R^2, Δ, HO

共轭加成

H^+

或：

共轭加成

异构化

氧化

:NH

亲核加成 还原

中间的氧化-还原过程可能是双分子面对面的电子转移络合物（在硝基甲烷中）[3]：

参 考 文 献

1. Nenitzescu, C. D. *Bull. Soc. Chim. Romania* **1929**, *11*, 37.
2. Allen, Jr. G. R. *Org. React.* **1973**, *20*, 337. (Review).
3. Bernier, J. L.; Henichart, J. P. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4197.
4. Kinugawa, M.; Arai, H.; Nishikawa, H.; Sakaguchi, A.; Ogasa, T.; Tomioka, S.; Kasai, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 2677.
5. Mukhanova, T. I.; Panisheva, E. K.; Lyubchanskaya, V. M.; Alekseeva, L. M.; Sheinker, Y. N.; Granik, V. G. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 177.
6. Ketcha, D. M.; Wilson, L. J.; Portlock, D. E. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6253.
7. Brase, S.; Gil, C.; Knepper, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *10*, 2415.

Nicholas 反应

六羰基二钴化物稳定的炔丙基碳正离子被亲核物种捕获，接着氧化去金属化给出炔丙基化合物。

炔丙基正离子中间体（为六羰基二钴络合物所稳定）。

参 考 文 献

1. Nicholas, K. M. *J. Organomet. Chem* **1972**, *C21*, 44.
2. Lockwood, R. F.; Nicholas, K. M. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4163.
3. Nicholas, K. M. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 207. (Review).
4. Roth, K. D. *Synlett* **1992**, 435.
5. Diaz, D.; Martin, V. S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 743.
6. Guo, R.; Green, J. R. *Synlett* **2000**, 746.
7. Green, J. R. *Curr. Org. Chem.* **2001**, *5*, 809.
8. Teobald, B. J. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4133-4170. (Review).
9. Takase, M.; Morikawa, T.; Abe, H.; Inouye, M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 625.

Noyori 不对称氢化(反应)

羰基在 Ru(Ⅱ)BINAP 络合物催化下发生不对称氢化还原反应。

R–CO–CH₂–CO–OR[1] → (H_2, (*R*)-BINAP-Ru) → R–CH(OH)–CH₂–CO–OR[1]

(*R*)-BINAP-Ru = (binaphthyl)(PPh₂)₂RuCl₂L₂

$$[RuCl_2(binap)(solv)_2] \xrightarrow[-\,HCl]{H_2} [RuHCl(binap)(solv)_2]$$

催化循环：

[RuHCl(binap)(solv)₂] + R–CO–CH₂–CO–OR[1] (– solv) → (binap)ClHRu(β-keto ester chelate) → (H⁺) → (binap)ClHRu(O=C(OR[1])–CH₂–CH(R)(H)–O–H) → (+ solv, – R–CH(OH)–CH₂–CO–OR[1]) → [RuCl(binap)(solv)₂]⁺ → (+ H₂, – H⁺, solv) → [RuHCl(binap)(solv)₂]

参 考 文 献

1. Noyori, R.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7117.
2. Noyori, R.; Ohkuma, T.; Kitamura, H.; Takaya, H.; Sayo, H.; Kumobayashi, S.; Akutagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856.
3. Case-Green, S. C.; Davies, S. G.; Hedgecock, C. J. R. *Synlett* **1991**, 781.
4. King, S. A; Thompson, A. S.; King, A. O.; Verhoeven, T. R. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6689.
5. Noyori, R. In *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis;* Ojima, I., ed.; Wiley: New York, **1994**, chapter 2. (Review).
6. Chung, J. Y. L.; Zhao, D.; Hughes, D. L.; Mcnamara, J. M.; Grabowski, E. J. J.; Reider, P. J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7379.
7. Bayston, D. J.; Travers, C. B.; Polywka, M. E. C. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2015.
8. Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 40.
9. Noyori, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008. (Review, Nobel Prize Address).
10. Berkessel, A.; Schubert, T. J. S.; Mueller, T. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8693.
11. Fujii, K.; Maki, K.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 733.

Nozaki-Hiyama-Kishi 反应

Cr－Ni 双金属催化下的烯基卤对醛的氧化还原加成。

R–CH=CH–Br + R^1–CHO —($CrCl_2$, $NiBr_2$ / DMSO–SMe_2)→ R–CH=CH–CH(OH)–R^1

$NiBr_2$ —(SMe_2 / 还原)→ Ni(0) —(R–CH=CH–Br / 氧化加成)→ R–CH=CH–Ni(II)–Br

$CrCl_2$ → $CrCl_3$; Ni(II) → Ni(0) → R–CH=CH–Cr(III)Cl_2 —(R^1–CHO / 亲核加成)→

转移金属化并随后由二甲硫醚（SMe_2）还原

R–CH=CH–CH(O$CrCl_2$)–R^1 —(水解)→ R–CH=CH–CH(OH)–R^1 + $CrCl_2X$

参考文献

1. Jin, H.; Uenishi, J.; Christ, W. J.; Kishi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5644.
2. Takai, K.; Tagahira, M.; Kuroda, T.; Oshima, K.; Utimoto, K.; Nozaki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6048.
3. Wessjohann, L. A.; Scheid, G. *Synthesis* **1991**, 1. (Review).
4. Kress, M. H.; Ruel, R.; Miller, L. W. H.; Kishi, Y. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5999.
5. Boeckman, R. K., Jr.; Hudack, R. A., Jr. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3524.
6. Fürstner, A. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 991. (Review).
7. Kuroboshi, M.; Tanaka, M.; Kishimoto, S. Goto, K.; Mochizuki, M.; Tanaka, H. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 81.
8. Dai, W.-M.; Wu, A.; Hamaguchi, W. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4211.
9. Schrekker, H. S.; de Bolster, M. W. G.; Orru, R. V. A.; Wessjohann, L. A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1975.
10. Wan, Z.-K.; Choi, H.-W.; Kang, F.-A.; Nakajima, K.; Demeke, D.; Kishi, Y. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4431.
11. Choi, H.-W.; Nakajima, K.; Demeke, D.; Kang, F.-A.; Wan, Z.-K.; Jun, H.-S.; Kishi, Y. *Org. Lett* **2002**, *4*, 4435.
12. Berkessel, A.; Menche, D.; Sklorz, C. A.; Schroder, M.; Paterson, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1032.

Oppenauer 氧化

烷氧基催化的仲醇氧化反应。

$Al(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$

螯合

负氢转移

环状过渡态

参 考 文 献

1. Oppenauer, R. V. *Rec. Trav. Chim.* **1937**, *56*, 137.
2. de Graauw, C. F.; Peters, J. A.; van Bekkum, H.; Huskens, J. *Synthesis* **1994**, 1007.
3. Almeida, M. L. S.; Kočovský, P.; Bäckvall, J.-E. *J. Org. Chem*. **1996**, *61*, 6587.
4. Akamanchi, K. G.; Chaudhari, B. A. *Tetrahedron Lett*. **1997**, *38*, 6925.
5. Raja, T.; Jyothi, T. M.; Sreekumar, K.; Talawar, M. B.; Santhanalakshmi, J.; Rao, B. S. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1999**, *72*, 2117.
6. Nait Ajjou, A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 13.
7. Ooi, T.; Otsuka, H.; Miura, T.; Ichikawa, H.; Maruoka, K. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2669.
8. Suzuki, T.; Morita, K.; Tsuchida, M.; Hiroi, K. *J. Org. Chem*. **2003**, *68*, 1601.
9. Auge, J.; Lubin-Germain, N.; Seghrouchni, L. *Tetrahedron Lett*. **2003**, *44*, 819.

Orton 重排

N-氯代酰基苯胺转变为相应的酰基对氯苯胺。参见 Fischer-Hepp 重排。

HCl

H^+ Cl $^-$Cl Cl$_2$ + Cl^- H O N H^+

H N H $\overset{+}{N}$ H Cl–Cl H Cl Cl^- N H Cl

或：

Cl N H^+ H Cl N H Cl^- Cl

参考文献

1. Verma, S. M.; Srivastava, R. C. *Indian J. Chem*. **1965**, *3*, 266.
2. Scott, J. M. W.; Martin, J. G. *Can. J. Chem*. **1965**, *43*, 732.
3. Scott, J. M. W.; Martin, J. G. *Can. J. Chem*. **1966**, *44*, 2901.
4. Shine, H. J. *Aromatic Rearrangement*; Elsevier: New York, **1967**, *221*, 362. (Review).
5. Golding, P. D.; Reddy, S.; Scott, J. M. W.; White, V. A.; Winter, J. G. *Can. J. Chem*. **1981**, *59*, 839.
6. Yamamoto, J.; Matsumoto, H. *Chem. Express* **1988**, *3*, 419.
7. Kannan, P.; Venkatachalaphathy, C.; Pitchumani, K. *Indian J. Chem., Sect. B* **1999**, *38B*, 384.
8. Ghosh, S.; Baul, S. *Synth. Commun*. **2001**, *31*, 2783.

Overman 重排

丙烯醇经三氯乙酰亚胺酯中间体立体选择性地转变为N–烯丙基氯乙酰亚胺。

cat. NaH

Cl_3CCN

Δ

三氯乙酰亚胺酯

Δ, [3,3]-σ 重排

参考文献

1. Overman, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 49. (Review).
2. Overman, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 597.
3. Overman, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2901.
4. Isobe, M.; Fukuda, Y.; Nishikawa, T.; Chabert, P.; Kawai, T.; Goto, T. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3327.
5. Eguchi, T.; Koudate, T.; Kakinuma, K. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4527.
6. Toshio, N.; Masanori, A.; Norio, O.; Minoru, I. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 188.
7. Cho, C.-G.; Lim, Y.-K.; Lee, K.-S.; Jung, I.-H.; Yoon, M.-Y. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 1643.
8. Martin, C.; Prunck, W.; Bortolussi, M.; Bloch, R. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 1585.
9. Demay, S.; Kotschy, A.; Knochel, P. *Synthesis* **2001**, 863.
10. Oishi, T.; Ando, K.; Inomiya, K.; Sato, H.; Iida, M.; Chida, N. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 151.
11. Reilly, M.; Anthony, D. R.; Gallagher, C. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2927.
12. O'Brien, P.; Pilgram, C. D. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 523.

Paal-Knorr 呋喃合成

酸催化下1，4-二酮环合成呋喃。

cat. H^+ 或P_2O_5

烯醇化

H^+ 质子化

参 考 文 献

1. Haley, J. F., Jr.; Keehn, P. M. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4017.
2. Amarnath, V.; Amarnath, K. *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 301.
3. Truel, I.; Mohamed-Hachi, A.; About-Jaudet, E.; Collignon, N. *Synth. Commun*. **1997**, *27*, 1165.
4. Friedrichsen, W. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scrivan, E. F. V. eds.; Pergamon: Oxford, **1996**, *Vol. 2*, p352. (Review).
5. Truel, I.; Mohamed-Hachi, A.; About-Jaudet, E.; Collignon, N. *Synth. Commun*. **1997**, *27*, 1165.
6. Stauffer, F.; Neier, R. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3535.

Paal-Knorr 吡咯合成

1，4-二酮和伯胺（或氨）给出吡咯。

亚胺生成

参考文献

1. Paal, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 367.
2. Hori, I.; Igarashi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2856.
3. Chiu, P. K.; Lui, K. H.; Maini, P. N.; Sammes, M. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 109.
4. Chiu, P. K.; Sammes, M. P. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3531.
5. Chiu, P. K.; Sammes, M. P. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3439.
6. Yu, S.-X.; Le Quesne, P. W. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6205.
7. Robertson, J.; Hatley, R. J. D.; Watkin, D. J. *Perkin 1* **2000**, 3389.
8. Braun, R. U.; Zeitler, K.; Mueller, T. J. J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3297.
9. Gorlitzer, K.; Fabian, J.; Frohberg, P.; Drutkowski, G. *Pharmazie* **2002**, *57*, 243.
10. Quiclet-Sire, B.; Quintero, L.; Sanchez-Jimenez, G.; Zard, Z. *Synlett* **2003**, 75.

Parham 环化（反应）

带有吸电子部份侧链的芳基卤经有机锂试剂处理，发生卤素-金属交换后接着亲核环化生成四元环或七元环。

2.2 eq. *t*-BuLi, THF, −78 °C → 室温

卤素-金属交换

环化

第二份 Bu^{t}Li的作用：

参 考 文 献

1. Parham, W. E.; Jones, L. D. *J. Org. Chem*. **1975**, *40*, 2394.
2. Parham, W. E.; Jones, L. D. *J. Org. Chem*. **1976**, *41*, 1184.
3. Bradsher, C. K.; Hunt, D. A. *Org. Prep. Proced. Int* **1978**, *10*, 267.
4. Bradsher, C. K.; Hunt, D. A. *J. Org. Chem*. **1981**, *46*, 4608.
5. Parham, W. E.; Bradsher, C. K. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 305. (Review).
6. Quallich, G. J.; Fox, D. E.; Friedmann, R. C.; Murtiashaw, C. W. *J. Org. Chem* . **1992**, *57*, 761.

7. Couture, A.; Deniau, E.; Grandclaudon, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1329.
8. Gray, M.; Tinkl, M.; Snieckus, V. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: Exeter, 1995; Vol. 11; p 66. (Review).
9. Collado, M. I.; Manteca, I.; Sotomayor, N.; Villa, M.-J.; Lete, E. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2080.
10. Osante, I.; Collado, M. I.; Lete, E.; Sotomayor, N. *Synlett* **2000**, 101.
11. Ardeo, A.; Lete, E.; Sotomayor, N. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5211.
12. Osante, I.; Collado, M. I.; Lete, E.; Sotomayor, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1267.
13. Ardeo, A.; Collado, M. I.; Osante, I.; Ruiz, J.; Sotomayor, N.; Lete, E In *Targets in Heterocyclic Systems Vol. 5*; Atanassi, O., Spinelli, D., Eds.; Italian Society of Chemistry: Rome, 2001; p 393. (Review).
14. Mealy, M. M.; Bailey, W. F. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 59.
15. Sotomayor, N.; Lete, E. *Current Org. Chem.* **2003**, *7*, 275. (Review).
16. Ruiz, J.; Sotomayor, N.; Lete, E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1115.

Passerini 反应

羧酸、异腈和含氧化合物三组份缩合生成 α-酰基碳酰胺。参见 Ugi 反应。

$$R^1-\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C} + R^2C(O)R^3 + R^4-CO_2H \longrightarrow R^1NHC(O)C(R^2)(R^3)OC(O)R_4$$

异腈

酰基转移

参 考 文 献

1. Passerini, M. *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, *51*, 126, 181.
2. Ferosie, I. *Aldrichimica Acta* **1971**, *4*, 21.
3. Ugi, I.; Lohberger, S.; Karl, R. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon: Oxford, **1991**, *Vol. 2*, p.1083. (Review).
4. Ziegler, T.; Kaisers, H.-J.; Schlomer, R.; Koch, C. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8397.
5. Banfi, L.; Guanti, G.; Riva, R. *Chem. Commun.* **2000**, 985.
6. Semple, J. E.; Owens, T. D.; Nguyen, K.; Levy, O. E. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2769.
7. Owens, T. D.; Semple, J. E. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3301.
8. Xia, Q.; Ganem, B. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1631.
9. Basso, A.; Banfi, L.; Riva, R.; Piaggio, P.; Guanti, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2367.

Paterno-Büchi 反应

光诱导下从酮和烯烃生成氧杂环丁烷。

氧杂环丁烷

n, π* 三线态

三线态双自由基 单线态双自由基

参考文献

1. Paterno, E.; Chieffi, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1909**, *39*, 341.
2. Büchi, G.; Inman, C. G.; Lipinsky, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4327.
3. Porco, J. A., Jr.; Schreiber, S. L. In *Comprehensive Organic Synthesis* Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon: Oxford, **1991**, *Vol. 5*, 151–192.
4. Fleming, S. A.; Gao, J. J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5407.
5. Hubig, S. M.; Sun, D.; Kochi, J. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 781.
6. D'Auria, M.; Racioppi, R.; Romaniello, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3265.
7. Bach, T.; Brummerhop, H.; Harms, K. *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 3838.
8. Bach, T. *Synlett* **2000**, 1699.
9. Abe, M.; Tachibana, K.; Fujimoto, K.; Nojima, M. *Synthesis* **2001**, 1243.
10. D'Auria, M.; Emanuele, L.; Poggi, G.; Racioppi, R.; Romaniello, G. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5045.
11. Griesbeck, A. G. *Synlett* **2003**, 451.

Pauson–Khand 环戊烯酮合成

一个烯烃，一个炔烃和CO在八羰基合二钴络合物促进下发生形式上[2+2+1]的环加成反应。

$Co_2(CO)_8$

H Co(CO)$_3$ Co(CO)$_3$

二甲苯，60–80 °C 4–6天，60%

CO

$(CO)_4Co-Co(CO)_3$ – CO – CO

H Co(CO)$_3$ Co(CO)$_3$ OC

H Co(CO)$_3$ + Co(CO)$_3$

六羰基合二钴络合物

– CO

H Co(CO)$_3$ Co(CO)$_2$

exo 络合

+ CO 插入C—H

$(CO)_3Co$ H $(CO)_3Co$ H H

立体有利的异构体

+ CO 插入

$(CO)_3Co$ H $(CO)_3Co$ O

$(CO)_3Co$ $(CO)_3Co$ H O

还原消除 – $Co_2(CO)_6$

参考文献

1. Bladon, P.; Khand, M. J.; Pauson, P. L. *J. Chem. Res. (M)*, 1977, 153.
2. Pauson, P. L. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5855.
3. Schore, N. E. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081. (Review).

4. Schore, N. E. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Paquette, L. A.; Fleming, I.; Trost, B. M., Eds.; Pergamon: Oxford, **1991**, *Vol. 5*, p.1037. (Review).
5. Schore, N. E. *Org. React.* **1991**, *Vol. 40*, pp 1–90. (Review).
6. Brummond, K. M.; Kent, J. L. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3263.
7. Son, S. U.; Lee, S. I.; Chung, Y. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4158.
8. Kraft, M. E.; Fu, Z.; Boñaga, L. V. R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1427.
9. Muto, R.; Ogasawara, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4143.
10. Areces, P.; Durán, M. Á.; Plumet, J.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3506.
11. Mukai, C.; Nomura, I.; Kitagaki, S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1376.

Payne 重排

碱促进的2,3-环氧醇的异构化。

aq. NaOH

S_N2

H^+
处理

参 考 文 献

1. Payne, G. B. *J. Org. Chem* . **1962**, *27*, 3819.
2. Page, P. C. B.; Rayner, C. M.; Sutherland, I. O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 1375.
3. Konosu, T.; Miyaoka, T.; Tajima, Y.; Oida, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40*, 562.
4. Dols, P. P. M. A.; Arnouts, E. G.; Rohaan, J.; Klunder, A. J. H.; Zwanenburg, B. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3473.
5. Ibuka, T. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 145. (Review).
6. Bickley, J. F.; Gillmore, A. T.; Roberts, S. M.; Skidmore, J.; Steiner, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1109.
7. Tamamura, H.; Hori, T.; Otaka, A.; Fujii, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 577.

Pechmann 缩合（反应）（香豆素合成）

Lewis 酸促进的酚和 β-酮酯缩合生成香豆素。

Michael 加成

参考文献

1. v. Pechmann, H.; Duisberg, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2119.
2. Hirata, T.; Suga, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1974**, *47*, 244.
3. Chaudhari, D. D. *Chem. Ind.* **1983**, 568.
4. Holden, M. S.; Crouch, R. D. *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 1631.
5. Corrie, J. E. T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 2151.
6. Hua, D. H.; Saha, S.; Roche, D.; Maeng, J. C.; Iguchi, S.; Baldwin, C. *J. Org. Chem*. **1992**, *57*, 399.
7. Biswas, G. K.; Basu, K.; Barua, A. K.; Bhattacharyya, P. *Indian J. Chem., Sect. B* **1992**, *31B*, 628.
8. Li, T.-S.; Zhang, Z.-H.; Yang, F.; Fu, C.-G. *J. Chem. Res., (S)* **1998**, 38.
9. Sugino, T.; Tanaka, K. *Chem. Lett.* **2001**, 110.
10. Khandekar, A. C.; Khandekar, B. M. *Synlett* **2002**, 152.
11. Shockravi, A.; Heravi, M. M.; Valizadeh, H. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2003**, *178*, 143.

Pechmann 吡唑合成

重氮化合物和炔烃发生1，3-偶极环加成反应生成吡唑。

H—≡—H + $H_2C=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}$ ⟶ 吡唑
乙炔　　重氮甲烷

[3 + 2] 加成

参考文献

1. v. Pechmann, H.; Duisberg, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 2950.
2. Froissard, J.; Greiner, J.; Pastor, R.; Cambon, A. *J. Fluorine Chem*. **1984**, *26*, 47.
3. Aoyama, T.; Inoue, S.; Shioiri, T. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 433.
4. Asaki, T.; Aoyama, T.; Shioiri, T. *Heterocycles* **1988**, *27*, 343.
5. Farina, F.; Fernandez, P.; Teresa Fraile, M.; Martin, M. V.; Martin, M. R. *Heterocycles* **1989**, *29*, 967.
6. Sauer, D. R.; Schneller, S. W. *J. Org. Chem*. **1990**, *55*, 5535.
7. Yuraev, A. D.; Makhsumov, A. G.; Yuldasheva, K.; Tolipova, M. A. *J. Organomet. Chem*. **1992**, *431*, 129.
8. Sibous, L.; Tipping, A. E. *J. Fluorine Chem*. **1993**, *62*, 39.

Perkin 反应（肉桂酸合成）

芳香醛和乙酐反应合成肉桂酸。

Ar—CHO + Ac_2O —AcONa→ Ar–CH(OAc)–CH₂–CO–O–CO–CH₃ —^-OH / H_2O→ Ar–CH=CH–COOH

肉桂酸

烯醇合成

aldol 缩合

分子间酰基转移

酰基转移

E2 消除

水解

HOAc

参 考 文 献

1. Perkin, W. H. *J. Chem. Soc.* **1868**, *21*, 53.
2. Pohjala, E. *Heterocycles* **1975**, *3*, 615.
3. Poonia, N. S.; Sen, S.; Porwal, P. K.; Jayakumar, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3338.
4. Gaset, A.; Gorrichon, J. P. *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 71.
5. Kinastowski, S.; Nowacki, A. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *23*, 3723.
6. Koepp, E.; Voegtle, F. *Synthesis* **1987**, 177.
7. Brady, W. T.; Gu, Y.-Q. *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, *25*, 969.
8. Palinko, I.; Kukovecz, A.; Torok, B.; Kortvelyesi, T. *Monatsh. Chem.* **2001**, *131*, 1097.

Perkow 反应

从 α-卤代酮和亚膦酸三烷基酯合成膦酸烯醇酯。

通式：

$X = Cl, Br, I$, 适于仲或叔卤代物以抑止 Michaelis–Arbuzov 反应（见233页）的发生

例：

参考文献

1. Perkow, W.; Ullrich, K.; Meyer, F. *Nasturwiss.* **1952**, *39*, 353.
2. Perkow, W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1954**, *87*, 755.
3. Borowitz, G. B.; Borowitz, I. J. *Handb. Organophosphorus Chem.* **1992**, 115.
4. Hudson, H. R.; Matthews, R. W.; McPartlin, M.; Pryce, M. A.; Shode, O. O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 1433.
5. Janecki, T.; Bodalski, R. *Heteroat. Chem.* **2000**, *11*, 115.

Peterson 成烯反应

从α－硅基碳负离子和羰基化合物生成烯烃。也称为含硅的 Wittig 反应。

酸或碱

碱性条件：

β－硅烷氧基中间体

cis－消除

酸性条件：

旋转

H^+

E2 反式消除

参 考 文 献

1. Peterson, D. J. *J. Org. Chem*. **1968**, *33*, 780.
2. Ager, D. J. *Synthesis* **1984**, 384–98. (Review).
3. Ager, D. J. *Org. React.* **1990**, *38*, 1. (Review).
4. Barrett, A. G. M.; Hill, J. M.; Wallace, E. M.; Flygare, J. A. *Synlett* **1991**, 764–770. (Review).
5. Waschbusch, R.; Carran, J.; Savignac, P. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 14199.

6. Barrett, A. G. M.; Hill, J. M.; Wallace, E. M.; Flygare, J. A. *Synlett* **1991**, 764.
7. Fassler, J.; Linden, A.; Bienz, S. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1717.
8. Chiang, C.-C.; Chen, Y.-H.; Hsieh, Y.-T.; Luh, T.-Y. *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 4694.
9. Galano, J.-M.; Audran, G.; Monti, H. *Tetrahedron Lett*. **2001**, *42*6125.
10. van Staden, L. F.; Gravestock, D.; Ager, D. J. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 195–200. (Review).
11. Ager, D. J. *Science of Synthesis* **2002**, *4*, 789–809. (Review).
12. Adam, W.; Ortega-Schulte, C. M. *Synlett* **2003**, 414.

Pfau-Plattner 薁合成

从茚和重氮乙酸酯合成薁。参见 Buchner 扩环反应。

N_2CHCO_2R

CO_2R

CO_2R

N_2 CO_2CH_3 ≡ ± $CHCO_2CH_3$ ≡ :$CHCO_2CH_3$

反应过程中重氮化合物如同卡宾等价物

:$CHCO_2CH_3$ → CO_2CH_3 [3,3]- 重排 →

CO_2CH_3 1. 水解 2. 脱氢 3. $-CO_2$

参考文献

1. St. Pfau, A.; Plattner, P. A. *Helv. Chim. Acta* **1939**, *22*, 202.
2. Huzita, Y. J *Chem. Soc. Jpn.* **1940**, *61*, 729.
3. Gunthard, H.; Plattner, Pl. A.; Brandenberger, E. *Experientia* **1948**, *4*, 425.
4. Sorenson, N. A.; Hougen, F. *Acta Chem. Scand.* **1948**, *2*, 447.
5. Hansen, H. J. *Chimia* **1996**, *50*, 489.
6. Hansen, H. J. *Chimia* **1997**, *51*, 147.

Pfitzinger 喹啉合成

碱性条件下邻氨基苯基乙酮酸（靛红酸）和α-亚甲基羰基化合物缩合生成喹啉-4-羧酸。

KOH

生成亚胺

缩合

参考文献

1. Buu-Hoi, N. P.; Royer, R; Nuong, N. D.; Jacquhnos, P. *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1209.
2. Cragoe, E. J., Jr.; Robb, C. M. *Org. Synth.* **1973**, *Coll. Vol. 5*, 635.
3. Lutz, R. E.; Sanders, J. M. *J. Med. Chem* . **1976**, *19*, 407.
4. Cragoe, E. J., Jr.; Robb, C. M.; Bealor, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *53*, 552.
5. Gainer, J. A.; Weinreb, S. M. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2833.
6. Baldwin, M. A.; Langley, G. J. *J. Labeled Compd. Radiopharm*. **1985**, *22*, 1233.
7. Lasikova, A.; Vegh, D. *Chem. Pap.* **1997**, *51*, 408.
8. Pardasani, R. T.; Pardasani, P.; Sherry, D.; Chaturvedi, V. *Indian J. Chem., Sect. B* **2001**, *40B*, 1275.
9. Wang, J.-J.; Wang, Z.-Y.; Sun, G.-Q.; Zhao, Y.; Jiang, G.-J. *Yingyong Huaxue* **2002**, *19*, 1174.

Pictet–Gams 异喹啉合成

酰基化的胺甲基苯甲醇在 P_2O_5 作用下生成异喹啉。

P_2O_5 实际上以 P_4O_{10} 存在，如同金刚烷的结构。

参考文献

1. Pictet, A.; Gams, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 2384.
2. Kulkarni, S. N.; Nargund, K. S. *Indian J. Chem., Sect. B* **1967**, *5*, 294.
3. Ardabilchi, N.; Fitton, A. O.; Frost, J. R.; Oppong-Boachie, F. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4107.
4. Ardabilchi, N.; Fitton, A. O.; Frost, J. R.; Oppong-Boachie, F. K.; Hadi, A. Hamid, A.; Sharif, A. .M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 539.
5. Ardabilchi, N.; Fitton, A. O. *J. Chem. Soc. (S)* **1979**, 310.

6. Cerri, A.; Mauri, P.; Mauro, M.; Melloni, P. *J. Heterocycl. Chem*. **1993**, *30*, 1581.
7. Dyker, G.; Gabler, M.; Nouroozian, M.; Schulz, P. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9697.
8. Poszavacz, L.; Simig, G. *J. Heterocycl. Chem*. **2000**, *37*, 343.
9. Poszavacz, L.; Simig, G. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 8573.

Pictet-Spengler 异喹啉合成

β-芳乙基胺和羰基化合物缩合再环化生成四氢异喹啉。

R1O R1O NH2 + R2 O H HCl R1O R1O NH R2

H H O+ NH2 R2 R1O R1O N H OH R2 H+

R1O R1O N H OH2 + R2 −H2O R1O R1O N+ H R2

R1O R1O + NH H R2 R1O R1O + NH H R2 R1O R1O NH R2

参 考 文 献

1. Pictet, A.; Spengler, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 2030.
2. Hudlicky, T.; Kutchan, T. M.; Shen, G.; Sutliff, V. E.; Coscia, C. J. *J. Org. Chem*. **1981**, *46*, 1738.
3. Miller, R. B.; Tsang, T. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6715.
4. Rozwadowska, M. D. *Heterocycles* **1994**, *39*, 903.
5. Cox, E. D.; Cook, J. M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1797. (Review).
6. Yokoyama, A.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Org. Chem*. **1999**, *64*, 611.
7. Singh, K.; Deb, P. K.; Venugopalan, P. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7939.
8. Kang, I.-J.; Wang, H.-M.; Su, C.-H.; Chen, L.-C. *Heterocycles* **2002**, *57*, 1.
9. Yu, J.; Wearing, X. Z.; Cook, J. M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 543.
10. Tsuji, R.; Nakagawa, M.; Nishida, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 177.

Pinacol 重排

酸性促进的邻二醇（Pinacol）重排为羰基化合物。

HO OH R R^1 R^2 R^3 —H$^+$→ R(C=O)C(R^1)(R^2)(R^3)

—H$^+$→ —$-H_2O$, 烷基迁移→ ⇌ H^+ + R(C=O)C(R^1)(R^2)(R^3)

参考文献

1. Fittig, R. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1860**, *114*, 54.
2. Toda, F.; Shigemasa, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 209.
3. Nakamura, K.; Osamura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9112.
4. Paquette, L. A.; Lord, M. D.; Negri, J. T. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5693.
5. Jabur, F. A.; Penchev, V. J.; Bezoukhanova, C. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1591.
6. Patra, D.; Ghosh, S. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2526.
7. Magnus, P.; Diorazio, L.; Donohoe, T. J.; Giles, M.; Pye, P.; Tarrant, J.; Thom, S. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 14147.
8. Bach, T.; Eilers, F. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8041.
9. Razavi, H.; Polt, R. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5693.
10. Rashidi-Ranjbar, P.; Kianmehr, E. *Molecules* **2001**, *6*, 442.
11. Marson, C. M.; Oare, C A.; McGregor, J.; Walsgrove, T.; Grinter, T. J.; Adams, H. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 141.

Pinner 合成

腈转变为亚胺基醚，再继续转变为一个酯或脒。

R—CN + R^1—OH →(HCl (g)) 亚胺基醚盐酸盐 → (H^+, H_2O) 酯；→ (NH_3, EtOH) 脒盐酸盐

质子化　亲核加成　共同中间体

水解

亲核加成

参 考 文 献

1. Pinner, A.; Klein, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 1889.
2. Poupaert, J.; Bruylants, A.; Crooy, P. *Synthesis* **1972**, 622.
3. Wagner, G.; Horn, H. *Pharmazie* **1975**, *30*, 353.
4. Lee, Y. B.; Goo, Y. M.; Lee, Y. Y.; Lee, J. K. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1169.
5. Cheng, C. C. *Org. Prep. Proced. Int.* **1990**, *22*, 643.
6. Neugebauer, W.; Pinet, E.; Kim, M.; Carey, P. R. *Can. J. Chem* . **1996**, *74*, 341.
7. Spychala, J. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 1083.
8. Kigoshi, H.; Hayashi, N.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett* . **2001**, *42*, 7469.
9. Siskos, A. P.; Hill, A. M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 789.

Polonovski 反应

用乙酸酐等活化剂使叔氮氧化物重排产生N，N-二取代的乙酰胺和一个醛。

$(CH_3CO)_2O$

pyr. CH_2Cl_2

酰基化

$CH_3CO_2^-$

消除 HOAc

$CH_3CO_2^-$

亚胺离子

OAc

分子间过程也有可能：

参考文献

1. Polonovski, M.; Polonovski, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1927**, *41*, 1190.
2. Michelot, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 4377.
3. Volz, H.; Ruchti, L. *Ann.* **1972**, *763*, 184.
4. Hayashi, Y.; Nagano, Y.; Hongyo, S.; Teramura, K. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1299.
5. M'Pati, J.; Mangeney, P.; Langlois, Y. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4405.
6. Lounasmaa, M.; Koskinen, A. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 349.
7. Grierson, D. *Org. React.* **1990**, *39*, 85. (Review).
8. Lounasmaa, M.; Jokela, R.; Halonen, M.; Miettinen, J. *Heterocycles* **1993**, *36*, 2523.
9. Thomas, O. P.; Zaparucha, A.; Husson, H.-P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3291.
10. Morita, H.; Kobayashi, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5378.

Polonovski-Potier 反应

用三氟乙酸酐代替乙酸酐进行的 Polonovski反应。

$(CF_3CO)_2O$

py. CH_2Cl_2

叔氮氧化物

亚胺离子

烯胺

$CF_3CO_2^-$

参 考 文 献

1. Lewin, G.; Poisson, J.; Schaeffer, C.; Volland, J. P. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7775.
2. Kende, A. S.; Liu, K.; Jos Brands, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10597.
3. Sundberg, R. J.; Gadamasetti, K. G.; Hunt, P. J. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 277.
4. Lewin, G.; Schaeffer, C.; Morgant, G.; Nguyen-Huy, D. *J. Org. Chem*. **1996**, *61*, 9614.
5. Renko, D.; Mary, A.; Guillou, C.; Potier, P.; Thal, C. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4251.
6. Suau, R.; Najera, F.; Rico, R. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9713.
7. Thomas, O. P.; Zaparucha, A.; Husson, H.-P. *Tetrahedron Lett*. **2001**, *42*, 3291.

Pomeranz–Fritsch 反应

从苯甲醛和胺基缩醛合成异喹啉。

Schilittle–Müller 改良

OEt OEt NH$_2$ + OHC OEt → N OEt OEt → H^+ → N R

参 考 文 献

1. Bevis, M. J.; Forbes, Eric J.; Uff, B. C. *Tetrahedron* **1969**, *25*, 1585.
2. Bevis, M. J.; Forbes, E. J.; Naik, N. N.; Uff, B. C. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 1253.
3. Birch, A. J.; Jackson, A. H.; Shannon, P. V. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 2185.
4. Birch, A. J.; Jackson, A. H.; Shannon, P. V. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 2190.
5. Brown, E. V. *J. Org. Chem* . **1977**, *42*, 3208.
6. Gill, E. W.; Bracher, A. W. *J. Heterocycl. Chem* . **1983**, *20*, 1107.
7. Ishii, H.; Ishida, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 3248.
8. Katritzky, A. R.; Yang, Z.; Cundy, D. J. *Heteroat. Chem*. **1994**, *5*, 103.
9. Schlosser, M.; Simig, G.; Geneste, H. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 9023.
10. Poli, G.; Baffoni, S. C.; Giambastiani, G.; Reginato, G. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10403.
11. Gluszynska, A.; Rozwadowska, M. D. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 2359.

Prévost *trans*-二羟基化（反应）

参见 Woodward *cis*-二羟基化（反应）。

I_2 / AgO_2CPh ； 水解

环碘鎓离子中间体

S_N2

邻基参与

S_N2 ； S_N2

水解

参 考 文 献

1. Prévost, C. *Compt. Rend.* **1933**, *196* 1129.
2. Campbell, M. M.; Sainsbury, M.; Yavarzadeh, R. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 5063.
3. Campi, E. M.; Deacon, G. B.; Edwards, G. L.; Fitzroy, M. D.; Giunta, N.; Jackson, W. R.; Trainor, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 407.
4. Prasad, K. J. R.; Subramaniam, M. *Indian J. Chem., Sect. B* **1994**, *33B*, 696.
5. Ciganek, E.; Calabrese, J. C. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4439.
6. Deota, P. T.; Singh, V. *J. Chem. Res. (S)*, **1996**, 258.
7. Katoch, R.; Baig, M. H. A.; Trivedi, G. K. *J. Chem. Res. (S)*, **1998**, 2401.
8. Brimble, M. A.; Nairn, M. R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4801.
9. Zajc, B. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1902.
10. Hamm, S.; Hennig, L.; Findeisen, M.; Muller, D.; Welzel, P. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1345.
11. Ray, J. K.; Gupta, S.; Kar, G. K.; Roy, Bidhan C.; Lin, J.-M.; Amin, S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8134.
12. Sabat, M.; Johnson, C. R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1209.

Prilezhaev 反应

过酸对烯烃的环氧化（反应）。

ArCO$_3$H

螺状过渡态

参 考 文 献

1. Prilezhaev, N. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *64*, 8041.
2. Rebek, J., Jr.; Marshall, L.; McManis, J.; Wolak, R. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1649.
3. Kaneti, I. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4017.
4. De Cock, C. J. C.; De Keyser, J. L.; Poupaert, J. H.; Dumont, P. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1987**, *96*, 783.
5. Hilker, I.; Bothe, D.; Pruss, J.; Warnecke, H.-J. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 427.

Prins 反应

烯烃对甲醛的加成反应。

共同中间体

参考文献

1. Prins, H. J. *Chem. Weekblad* **1919**, *16*, 64, 1072.
2. Adam, D. R.; Bhtnagar, S. P. *Synthesis* **1977**, 661.
3. El Gharbi, R. *Synthesis* **1981**, 361.
4. Hanaki, N.; Link, J. T.; MacMillan, D. W. C.; Overman, L. E.; Trankle, W. G.; Wurster, J. A. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 223.
5. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Kumar, G. M.; Murthy, C. V. S. R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 89.
6. Cho, Y. S.; Kim, H. Y.; Cha, J. H.; Pae, A. N.; Koh, H. Y.; Choi, J. H.; Chang, M. H. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2025.
7. Davis, C. E.; Coates, R. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 472.
8. Braddock, D. C.; Badine, D. M.; Gottschalk, T.; Matsuno, A.; Rodrihuez-Lens, M. *Synlett* **2003**, 345.

Pschorr 闭环（反应）

分子内Gomberg-Bachmann 反应的扩展。

$NaNO_2$, HCl

Cu

CO_2H

NH_2

H^+

$-H_2O$

$-NO_2^-$

H^+

H^+

$-H_2O$

Cu(0)

Cu(I) + + $N_2\uparrow$

六元环外自由基环化

Cu(I) / – H^+ → Cu(0) + [phenanthrene-9-carboxylic acid, CO_2H]

参 考 文 献

1. Pschorr, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 496.
2. Kametani, T.; Fukumoto, K. *J. Heterocycl. Chem.* **1971**, *8*, 341.
3. Kupchan, S. M.; Kameswaran, V.; Findlay, J. W. A. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 405.
4. Daidone, G. *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 1409.
5. Buck, K. T.; Edgren, D. L.; Blake, G. W.; Menachery, M. D. *Heterocycles* **1993**, *36*, 2489.
6. Wassmundt, F. W.; Kiesman, W. F. *J. Org. Chem* . **1995**, *60*, 196.
7. Qian, X.; Cui, J.; Zhang, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2656.
8. Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359–1469. (Review).
9. Karady, S.; Cummins, J. M.; Dannenberg, J. J.; del Rio, E.; Dormer, P. G.; Marcune, B. F.; Reamer, R. A.; Sordo, T. L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1175.

Pummerer 重排

用乙酸酐将亚砜转变为 α-酰氧基硫醚。

Ac_2O

乙酰基转移

$- AcO^-$

$- HOAc$

参考文献

1. Pummerer, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1401.
2. De Lucchi, O.; Miotti, U.; Modena, G. *Org. React.* **1991**, *40*, 157. (Review).
3. Kita, Y. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, *120 & 121*, 145.
4. Padwa, A.; Gunn, D. E., Jr.; Osterhout, M. H. *Synthesis* **1997**, 1353.
5. Padwa, A.; Waterson, A. G. *Curr. Org. Chem.* **2000**, *4*, 175.
6. Marchand, P.; Gulea, M.; Masson, S.; Averbuch-Pouchot, M.-T. *Synthesis* **2001**, 1623.
7. Padwa, A.; Bur, S. K.; Danca, M. D.; Ginn, J. D.; Lynch, S. M. *Synlett* **2002**, 851–862. (Review).
8. Padwa, A.; Danca, M. D.; Hardcastle, K. I.; McClure, M. S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 929.

Ramberg-Bäcklund 烯烃合成（反应）

α-卤代砜用碱处理后生成烯烃。

碱

背后取代

挤出 SO_2

环砜中间体

参考文献

1. Ramberg, L.; Bäcklund, B. *Arkiv. Kemi, Mineral Geol.* **1940**, *13A*, 50.
2. Paquette, L. A. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 209. (Review).
3. Paquette, L. A. *Org. React.* **1977**, *25*, 1–71. (Review).
4. Braveman, S.; Zafrani, Y. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1901.
5. Taylor, R. J. K. *Chem. Commun.* **1999**, 217.
6. McGee, D. I.; Beck, E. J. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1060.
7. McAllister, G. D.; Taylor, R. J. K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1197.
8. Murphy, P. V.; McDonnell, C.; Hamig, L.; Paterson, D. E.; Taylor, R. J. K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 79.
9. W., X.-L.; Cao, X.-P.; Zhou, Z.-L. *Youji Huaxue* **2003**, *23*, 120.
10. Wei, C.; Mo, K.-F.; Chan, T.-L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2948.

Reformatsky 反应

有机锌试剂（从 α-卤代酯而来）对羰基的亲核加成（反应）。

Zn

Zn(0)

氧化加成或电子转移

亲核加成

H_2O,

后处理时水解

参 考 文 献

1. Reformatsky, S. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 1210.
2. Gaudemar, M. *Organometal. Chem. Rev., Sect. A* **1972**, *8*, 183. (Review).
3. Fürstner, A. *Synthesis* **1989**, 571. (Review).
4. Fürstner, A. In *Organozinc Reagents* Knochel, P.; Jones, P. eds.; Oxford University Press: New York, **1999**, pp 287–305. (Review).
5. Hirashita, T.; Kinoshita, K.; Yamamura, H; Kawai, M.; Araki, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 825.
6. Kurosawa, T.; Fujiwara, M.; Nakano, H.; Sato, M.; Yoshimura, T.; Murai, T. *Steroids* **2001**, *66*, 499.
7. Ocampo, R.; Dolbier, W. R.; Abboud, K. A.; Zuluga, F. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 72.
8. Obringer, M.; Colobert, F.; Neugnot, B.; Solladié, G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 629.

Regitz 重氮盐合成

用对甲苯磺酰叠氮或甲磺酰叠氮合成2-重氮-1,3-二羰基或2-重氮-3-酮酯类化合物。

TsN$_3$, Et$_3$N / MeCN

:NEt$_3$ 烯醇生成 H–NEt$_3$ SO$_2$Tol Et$_3$N:

只有一个羰基存在时，甲酸乙酯可作为活化剂[6-9]：

NaH, HCO$_2$Et / Et$_2$O MeN$_3$ / Et$_2$O

另外有可能的是，三唑中间体是能过烯醇和甲磺酰叠氮化物发生1,3-偶极环加成反应而来的。

1,3-偶极加成

参 考 文 献

1. Regitz, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, *6*, 733.
2. Regitz, M.; Anschuetz, W.; Bartz, W.; Liedhegener, A. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3171.
3. Regitz, M. *Synthesis* **1972**, 351. (Review).
4. Taber, D. F.; Ruckle, R. E., Jr.; Hennessy, M. J. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4077.
5. Taber, D. F.; Schuchardt, J. L. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5677.
6. Pudleiner, H.; Laatsch, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 423.
7. Evans, D. A.; Britton, T. C.; Ellman, J. A.; Dorow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4011.
8. Ihara, M.; Suzuki, T.; Katogi, M.; Taniguchi, N.; Fukumoto, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1992**, 865.
9. Charette, A. B.; Wurz, R. P.; Ollevier, T. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9252.

Reimer–Tiemann 反应

在碱性介质中从酚和氯仿合成邻甲酰基苯酚。

$$C_6H_5OH + CHCl_3 + 3\,KOH \longrightarrow o\text{-}HOC_6H_4CHO + 3\,KCl + 2\,H_2O$$

1. 生成卡宾：

$$Cl_3C{-}H + {}^-OH \xrightarrow{\text{fast}} H_2O + {}^-CCl_2{-}Cl \xrightarrow[\alpha\text{- 消除}]{-\,Cl^-,\ 慢} :CCl_2 \equiv \text{"}\,\overset{+}{\underset{-}{}}CCl_2\text{"}$$

2. 二氯卡宾加成和水解：

$$C_6H_5OH \xrightarrow{KOH} H_2O + C_6H_5O^- + \overset{+}{\underset{-}{}}CCl_2 \longrightarrow \cdots \longrightarrow o\text{-}HOC_6H_4CHO$$

参 考 文 献

1. Reimer, K.; Tiemann, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, *9*, 824.
2. Wynberg, H.; Meijer, E. W. *Org. React.* **1982**, *28*, 1. (Review).
3. Smith, K. M.; Bobe, F. W.; Minnetian, O. M.; Hope, H.; Yanuck, M. D. *J. Org. Chem* . **1985**, *50*, 790.
4. Bird, C. W.; Brown, A. L.; Chan, C. C. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4685.
5. Cochran, J. C.; Melville, M. G. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 609.
6. Langlois, B. R. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3691.

7. Jimenez, M. Co.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 5825.
8. Jung, M. E.; Lazarova, T. I. *J. Org. Chem*. **1995**, *62*, 1553.
9. Pan, J.; Huang, Y. *225th ACS National Meeting*, New Orleans, LA, USA, March 23–27, (2003), ORGN-399.

Reissert (醛合成)反应

从酰氯、喹啉和KCN制得相应的醛。

R–C(=O)–Cl + 喹啉, KCN → Reissert 化合物

$\xrightarrow{H_2SO_4}$ RCHO + 喹啉-2-羧酸 (CO_2H) + NH_3

Reissert 化合物

参 考 文 献

1. Reissert, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 1603, 3415.
2. Popp, F. D. *Adv. Heterocyclic Chem.* **1979**, *24*, 187.
3. Fife, W. K.; Scriven, E. F. V. *Heterocycles* **1984**, *22*, 2375.
4. Popp, F. D.; Uff, B. C. *Heterocycles* **1985**, *23*, 731.
5. Lorsbach, B. A.; Bagdanoff, J. T.; Miller, R. B.; Kurth, M. J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2244.
6. Perrin, S.; Monnier, K.; Laude, B.; Kubicki, M.; Blacque, O. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 297.
7. Takamura, M.; Funabashi, K.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6801.
8. Sieck, O.; Schaller, S.; Grimme, S.; Liebscher, J. *Synlett* **2003**, 337.

Riley 氧化（SeO_2 氧化）反应

亚甲基被 SeO_2 氧化为酮.

参考文献

1. Riley, H. L.; Morley, J. F.; Friend, N. A. C. *J. Chem. Soc.* **1932**, 1875.
2. Rabjohn, N. *Org. React.* **1976**, *24*, 261. (Review).
3. Goudgaon, N. M.; Nayak, U. R. *Indian J. Chem., Sect. B* **1985**, *24B*, 589.
4. Dalavoy, V. S.; Deodhar, V. B.; Nayak, U. R. *Indian J. Chem., Sect. B* **1987**, *26B*, 1.

利用 Grubbs 和 Schrock 催化剂发生的环金属化(反应)

Grubbs 试剂

Schrock 试剂

所有这三个催化剂都以"L_nM=CHR"出现在下面的机理中。

由前催化剂产生的催化剂：

真正的催化剂

[2 + 2] 环加成

环逆转

[2 + 2] 环加成

环逆转

催化循环：

$L_nM=$ [2 + 2] 环加成 L_nM 环逆转

= + $=ML_n$ [2 + 2] 环加成

ML_n 环逆转 + $L_nM=$

参 考 文 献

1. Schrock R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Reagan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
2. Grubbs, R. H.; Miller, S. J.; Fu, G. C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446. (Review).
3. Armstrong, S. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 371.
4. Morgan, J. P.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3153.
5. Renaud, J.; Graf, C.-D.; Oberer, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3101.
6. Lane, C.; Snieckus, V. *Synlett* **2000**, 1294.
7. Fellows, I. M.; Kaelin, D. E., Jr.; Martin, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10781.
8. Timmer, M. S. M.; Ovaa, H.; Filippov, D. V.; Van der Marel, G. A.; Van Boom, J. H. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8635.
9. Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7155.
10. Morgan, J. P.; Morrill, C.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 67.
11. van Otterlo, W. A. L.; Ngidi, E. L.; Coyanis, E. M.; de Koning, C. B. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 311.

Ritter 反应

腈和醇在强酸中生成酰胺。

通式：

$$R^1-OH + R^2-CN \xrightarrow{H^+} R^1NHC(O)R^2$$

例：

$$(CH_3)_3C-OH + H_3C-CN \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} (CH_3)_3C-NH-C(O)CH_3$$

类似地：

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + H_3C-CN \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} (CH_3)_3C-NH-C(O)CH_3$$

$$(CH_3)_3C-OH \xrightarrow{H_3O^+} (CH_3)_3C-\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{E1} H_2O + (CH_3)_3C^+ \quad (+\ :N{\equiv}C-CH_3)$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3C-\overset{+}{N}{\equiv}C-CH_3 \longleftrightarrow (CH_3)_3C-N{=}\overset{+}{C}-CH_3 \ (+\ :OH_2) \longrightarrow$$

$$(CH_3)_3C-N{=}C(\overset{+}{O}H_2)CH_3 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3C-N{=}C(OH)CH_3 \longrightarrow (CH_3)_3C-NH-C(O)CH_3$$

参 考 文 献

1. Ritter, J. J.; Minieri, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 4045.
2. Ritter, J. J.; Kalish, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 4048.
3. Krimen, L. I.; Cota, D. J. *Org. React.* **1969**, *17*, 2123. (Review).
4. Djaidi, D.; Leung, I. S. H.; Bishop, R.; Craig, D. C.; Scudder, M. L. *Perkin 1* **2000**, 2037.
5. Jirgensons, A.; Kauss, V.; Kalvinsh, I.; Gold, M. R. *Synthesis* **2001**, 1709.
6. Le Goanic, D.; Lallemand, M.-C.; Tillequin, F.; Martens, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5175.
7. Nair, V.; Rajan, R.; Rath, N. P. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1575.
8. Reddy, K. L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1453.

Robinson 闭环（反应）

环已酮对甲苯乙烯基酮发生 Michael 加成反应后接着进行分子内 Aldol 缩合生成六元环的 α，β-不饱和酮。

碱

甲基乙烯基酮 (MVK)

烯醇生成

加成

异构化

缩合

$-H_2O$

参 考 文 献

1. Rapson, W. S.; Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **1935**, 1285.
2. Gawley, R. E. *Synthesis* **1996**, 777. (Review).
3. Bui, T.; Barbas, C. F., III *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6951.
4. Jansen, B. J. M.; Hendrix, C. C. J.; Masalov, N.; Stork, G. A.; Meulemans, T. M.; Macaev, F. Z.; De Groot, A. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2075.
5. Guarna, A.; Lombardi, E.; Machetti, F.; Occhiato, E. G.; Scarpi, D. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8093.
6. Tai, C.-L.; Ly, T. W.; Wu, J.-D.; Shia, K.-S.; Liu, H.-J. *Synlett* **2001**, 214.
7. Jung, M. E.; Piizzi, G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 137.
8. Liu, H.-J.; Ly, T. W.; tai, C.-L.; Wu, J. -D. *et al. Tetrahedron* **2003**, *59*, 1209.

Robinson–Schöpf 反应

托品酮合成。

CHO / CHO + —NH_2 + CO_2H / =O / CO_2H ⟶ N / O + 2 CO_2↑ + 2 H_2O

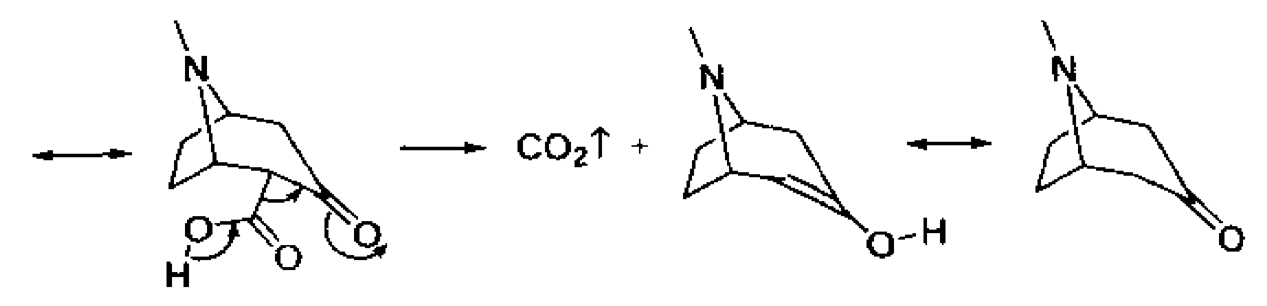
—NH_2: H / O / CHO —亚胺生成→ HN / OH / CHO —$-H_2O$→ H / O / HO_2C / CO_2H / N / CHO

⟶ O / HO_2C / CO_2H / N / H / H / O ⟶ O / HO_2C / CO_2H / N / OH

胺基－缩醛

—$-H_2O$→ H / O / HO_2C / CO_2H / N^+ ⟶

N / O / O / H / HO_2C / O —脱羧→ CO_2↑ + N / HO_2C / O–H



参 考 文 献

1. Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **1917**, *111*, 762.
2. Büchi, G.; Fliri, H.; Shapiro, R. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4765.
3. Guerrier, L.; Royer, J.; Grierson, D. S.; Husson, H. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7754.
4. Royer, J.; Husson, H. P. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6175.
5. Langlois, M.; Yang, D.; Soulier, J. L.; Florac, C. *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 3115.
6. Jarevång, T.; Anke, H.; Anke, T.; Erkel, G.; Sterner, O. *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 1350.

Rosenmund 还原

用$BaSO_4$/毒化钯催化剂将酰氯氢化还原为醛。催化剂未被毒化时，醛会继续还为醇。

$$RCOCl \xrightarrow[Pd-BaSO_4]{H_2} RCHO$$

////Pd Pd////// + H—H ⟶ ////Pd Pd////// (H--H) ⟶ ////Pd Pd////// (H H) ⟶ H-Pd-H

RCOCl —Pd(0), 氧化加成→ RCO-Pd-Cl —H-Pd-H, 配体交换→

RCO-Pd-H —还原消除→ Pd(0) + RCHO

参考文献

1. Rosenmund, K. W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 585.
2. Mosettig, E.; Mozingo, R. *Org. React.* **1948**, *4*, 362. (Review).
3. Burgstahler, A. W.; Weigel, L. O.; Schäfer, C. G. *Synthesis* **1976**, 767.
4. McEwen, A. B.; Guttieri, M. J.; Maier, W. L.; Laine, R. M.; Shvo, Y. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4436.
5. Bold, G.; Steiner, H.; Moesch, L.; Walliser, B. St. Pfau, A.; Plattner, P. A. *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 405.
6. Yadav, V. G.; Chandalia, S. B. *Org. Proc. Res. Dev.* **1997**, *1*, 226.
7. Chandnani, K. H.; Chandalia, S. B. *Org. Proc. Res. Dev.* **1999**, *3*, 416.
8. Chimichi, S.; Boccalini, M.; Cosimelli, B. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4851.

Roush 烯丙基硼烷试剂

酒石酸烯丙基硼酸酯不对称烯丙基化试剂

甲苯

4Å 分子筛

-78 °C

碱性

后处理

参 考 文 献

1. Roush, W. R.; Walts, A. E.; Hoong, L. K. *J. Am. Chem. Soc*. **1985**, *107*, 8186.
2. Roush, W. R.; Adam, M. A.; Walts, A. E.; Harris, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3422.
3. Roush, W. R.; Ando, K.; Powers, D. B.; Halterman, R. L.; Palkowitz, A. D. *Tetrahedron Lett*. **1988**, *29*, 5579.
4. Brown, H. C.; Racherla, U. S.; Pellechia, P. J. *J. Org. Chem*. **1990**, *55*, 1868.
5. Kadota, I.; Yamamoto, Y. *Chemtracts: Org. Chem*. **1992**, *5*, 242. (Review).
6. White, J. D.; Tiller, T.; Ohba, Y.; Porter, W. J.; Jackson, R. W.; Wang, S.; Hanselmann, R. *Chem. Commun*. **1998**, 79.
7. Yamamoto, Y.; Takahashi, M.; Miyaura, N. *Synlett* **2002**, 128.
8. Mandal, A. K. *Org. Lett*. **2002**, *4*, 2043.
9. Kozlowski, M. C.; Panda, M. *J. Org. Chem*. **2003**, *68*, 2061.

Rubottom 氧化（反应）

烯醇硅烷的 α-羟基化（反应）。

1. m-CPBA
2. K_2CO_3, H_2O

环氧化

"蝶状"过渡态

H^+

酰基转移

K_2CO_3, H_2O

水解

参考文献

1. Rubottom, G. M.; Vazquez, M. A.; Pelegrina, D. R. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4319.
2. Brook, A. G.; Macrae, D. M. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, C19.
3. Hassner, A.; Reuss, R. H.; Pinnick, H. W. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3427.
4. Rubottom, G. M.; Gruber, J. M.; Boeckman, R. K., Jr.; Ramaiah, M.; Medwid, J. B. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4603.
5. Paquette, L. A.; Lin, H.-S.; Coghlan, M. J. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5017.
6. Hirota, H.; Yokoyama, A.; Miyaji, K.; Nakamura, T.; Takahashi, T. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 435.
7. Gleiter, R.; Kraemer, R.; Irngartinger, H.; Bissinger, C. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 252.
8. Johnson, C. R.; Golebiowski, A.; Steensma, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9414.
9. Jauch, J. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1203.
10. Gleiter, R.; Staib, M.; Ackermann, U. *Liebigs Ann.* **1995**, 1655.
11. Xu, Y.; Johnson, C. R. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1117.

Rupe 重排

α-末端炔基取代的叔醇在酸催化下重排为α,β-不饱和酮（非相应的α,β-不饱和醛）。参见 Meyer-Schuster 重排。

H^+, H_2O

H^+ $-H_2O$

$-H^+$ H^+ 质子化 H_2O:

互变异构 H^+

参考文献

1. Schmidt, C.; Thazhuthaveetil, J. *Tetrahedron Lett.* 1970, 2653.
2. Swaminathan, S.; Narayanan, K. V. *Chem. Rev.* 1971, *71*, 429. (Review).
3. Hasbrouck, R. W.; Anderson, A. D. *J. Org. Chem* . 1973, *38*, 2103.
4. Barre, V.; Massias, F.; Uguen, D. *Tetrahedron Lett.* 1989, *30*, 7389.
5. An, J.; Bagnell, L.; Cablewski, T.; Strauss, C. R.; Trainor, R. W. *J. Org. Chem* . 1997, *62*, 2505.
6. Strauss, C. R. *Aust. J. Chem*. 1999, *52*, 83.
7. Weinmann, H.; Harre, M.; Neh, H.; Nickisch, K.; Skötsch, C.; Tilstam, U. *Org. Proc. Res. Dev.* 2002, *6*, 216.

Rychnovsky 多元醇合成

OTIPS CN LiNEt$_2$ THF, −78 °C Br Br O O O O

OTIPS CN CN OTIPS Li, NH$_3$ −78 °C O O O O O O

OTIPS OTIPS O O O O O O

还原脱氰的立体化学结果：

R H CN R' Li, NH$_3$ −78 °C R H H R' O O O O

R H CN R' e^- $-CN^-$ R H R' O O ≡

CH$_3$ O R O H CH$_3$ R' CH$_3$ O R O H CH$_3$ R'

平伏键 直立键

$\xrightarrow[Li^+]{e^-}$ R, H / Li, R' (1,3-dioxane, Li) $\xrightarrow{NH_3}$ R, H / H, R' (1,3-dioxane)

参 考 文 献

1. Cohen, T.; Lin, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1130.
2. Cohen, T.; Bhupathy, M. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 152. (Review).
3. Rychnovsky, S. D.; Zeller, S.; Skalitzky, D. J.; Griesgraber, G. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5550.
4. Rychnovsky, S. D.; Powers, J. P.; Lepage, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8375.
5. Rychnovsky, S. D.; Hoye, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1753.
6. Rychnovsky, S. D.; Griesgraber, G.; Kim, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2621.
7. Rychnovsky, S. D. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2021. (Review).
8. Richardson, T. I.; Rychnovsky, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12360.

Sakurai 烯丙基化反应 (Hosomi–Sakurai 反应)

Lewis酸催化的烯丙基硅烷对亲核性碳的加成反应。

TiCl4

螯合

Michael 加成

硅键开裂

β-碳正离子被硅原子稳定

$Me_3Si—Cl$ +

H_2O

处理

参考文献

1. Hosomi, A.; Sakurai, H. *Tetrahedron Lett.* 1976, 1295.
2. Marko, I. E.; Mekhalfia, A.; Murphy, F.; Bayston, D. J.; Bailey, M.; Janoouusek, Z.; Dolan, S. *Pure Appl. Chem.* 1997, *69*, 565.
3. Bonini, B. F.; Comes-Franchini, M.; Fochi, M.; Mazzanti, G.; Ricci, A.; Varchi, G. *Tetrahedron: Asymmetry* 1998, *9*, 2979.
4. Wang, D.-K.; Zhou, Y.-G.; Tang, Y.; Hou, X.-L.; Dai, L.-X. *J. Org. Chem.* 1999, *64*, 4233.

5. Sugita, Y.; Kimura, Y.; Yokoe, I. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5877.
6. Wang, M. W.; Chen, Y. J.; Wang, D. *Synlett* **2000**, 385.
7. Organ, M. G.; Dragan, V.; Miller, M.; Froese, R. D. J.; Goddard, J. D. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3666.
8. Tori, M.; Makino, C.; Hisazumi, K.; Sono, M.; Nakashima, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 301.
9. Leroy, B.; Marko, I. E. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8744.
10. Itsuno, S.; Kumagai, T. *Helvet. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3185.
11. Nosse, B.; Chhor, R. B.; Jeong, W. B.; Boehm, C.; Reiser, O. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 941.

Sandmeyer 反应

重氮盐和CuX反应得到芳基卤代物。

$$ArN_2^+ \; Y^- \xrightarrow{CuX} Ar{-}X \qquad X = Cl, Br, CN$$

例：

$$ArN_2^+ \; Cl^- \xrightarrow{CuCl} Ar{-}Cl$$

$$ArN_2^+ \; Cl^- \xrightarrow{CuCl} N_2\uparrow + Ar\bullet + CuCl_2 \longrightarrow Ar{-}Cl + CuCl$$

参 考 文 献

1. Sandmeyer, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 1633.
2. Galli, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 897.
3. Suzuki, N.; Azuma, T.; Kaneko, Y.; Izawa, Y.; Tomioka, H.; Nomoto, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 645.
4. Merkushev, E. B. *Synthesis* **1988**, 923.
5. Obushak, M. D.; Lyakhovych, M. B.; Ganushchak, M. I. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9567.
6. Hanson, P.; Lovenich, P. W.; Rowell, S. C.; Walton, P. H.; Timms, A. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 49.
7. Chandler, St. A.; Hanson, P.; Taylor, A. B.; Walton, P. H.; Timms, A. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 214.
8. Hanson, P.; Rowell, S. C.; Taylor, A. B.; Walton, P. H.; Timms, A. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1126.
9. Hanson, P.; Jones, J. R.; Taylor, A. B.; Walton, P. H.; Timms, A. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1135.
10. Daab, J. C.; Bracher, F. *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 573.

Sarett 氧化（反应）

用CrO_3 • Py 络合物将醇氧化为相应的羰基化合物。

OH —CrO_3 / C_5H_5N→ O

分子内机理也有：

[2, 3]-σ 重排

Collins 氧化、Jones 氧化和 Corey 的 PCC 及 PDC 氧化都有相同的机理。

参 考 文 献

1. Poos, G. I.; Arth, G. E.; Beyler, R. E.; Sarett, L. H. *J. Am. Chem. Soc*. **1953**, *75*, 422.
2. Jones, R. E.; Kocher, F. W. *J. Am. Chem. Soc*. **1953**, *76*, 3682.
3. Ratcliffe, R. W. *Org. Syn.* **1973**, *53*, 1852.
4. Andrieux, J.; Bodo, B.; Cunha, H.; Deschamps-Vallet, C.; Meyer-Dayan, M.; Molho, D. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 1975.
5. Gomez-Garibay, F.; Quijano, L.; Pardo, J. S. C.; Aguirre, G.; Rios, T. *Chem. Ind.* **1986**, 827.
6. Glinski, J. A.; Joshi, B. S.; Jiang, Q. P.; Pelletier, S. W. *Heterocycles* **1988**, *27*, 185.

7. Turjak-Zebic, V.; Makarevic, J.; Skaric, V. *J. Chem. Soc. (S)* **1991**, 132.
8. Luzzio, F. A. *Org. React.* **1998**, *53*, 1–222. (Review).
9. Caamano, O.; Fernandez, F.; Garcia-Mera, X.; Rodriguez-Borges, J. E. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4123.

Schiemann 反应 (Balz–Schiemann 反应)

从芳香胺合成芳香氟化物.

$$Ar{-}NH_2 + HNO_2 + HBF_4 \longrightarrow ArN_2^+\ BF_4^- \xrightarrow{\Delta} Ar{-}F + N_2\uparrow + BF_3$$

$$HO{-}N{=}O \xrightarrow{HBF_4} H_2\overset{+}{O}{-}N{=}O: \longrightarrow H_2O + N{\equiv}O^+$$

$$Ar{-}NH_2 + N{\equiv}O^+ \xrightarrow{-H^+} Ar{-}NH{-}N{=}O \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}OH$$

$$\xrightarrow{H^+} Ar{-}N{=}N{-}\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow H_2O + Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N \longleftrightarrow$$

$$ArN_2^+\ BF_4^- \xrightarrow{\Delta} N_2\uparrow + Ar^+ + \bar{F}{-}BF_3 \longrightarrow Ar{-}F + BF_3$$

参考文献

1. Balz, G.; Schiemann. G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 1186.
2. Sharts, C. M. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 185.
3. Matsumoto, J.; Miyamoto, T.; Minamida, A.; Nishimura, Y.; Egawa, H.; Nishimura, H. *J. Heterocycl. Chem* . **1984**, *21*, 673.
4. Corral, C.; Lasso, A.; Lissavetzky, J.; Sanchez Alvarez-Insua, A.; Valdeolmillos, A. M. *Heterocycles* **1985**, *23*, 1431.
5. Tsuge, A.; Moriguchi, T.; Mataka, S.; Tashiro, M. *J. Chem. Res.. (S)* **1995**, 460.
6. Saeki, K.-i.; Tomomitsu, M.; Kawazoe, Y.; Momota, K.; Kimoto, H. *Chem. Pharm. Bull.* **1996**, *44*, 2254.
7. Laali, K. K.; Gettwert, V. J. *J. Fluorine Chem*. **2001**, *107*, 31.
8. Gronheid, R.; Lodder, G.; Okuyama, T. *J. Org. Chem* . **2002**, *67*, 693-702.

Schlosser 对 Wittig 反应的修正

不稳定的叶立德和醛发生的 Wittig 反应生成(*Z*)-烯烃，而改进的 Schlosser 反应可得到(*E*)-烯烃。

PhLi
t-BuOH
t-BuOK

膦叶立德

t-BuOH

β-氧叶立德的LiBr络合物

t-BuOH
t-BuOK
$+ Ph_3P{=}O + LiBr$

苏式内盐的LiBr络合物

参 考 文 献

1. Schlosser, M.; Christmann, K. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 126.
2. Schlosser, M.; Christmann, K. F. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *708*, 35.
3. Schlosser, M.; Christmann, K. F.; Piskala, A.; Coffinet, D. *Synthesis* **1971**, 29.
4. Deagostino, A.; Prandi, C.; Tonachini, G.; Venturello, P. *Trends Org. Chem.* **1995**, *5*, 103. (Review).
5. Celatka, C. A.; Liu, P.; Panek, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5449.
6. Duffield, J. J.; Pettit, G. R. *J. Nat. Products* **2001**, *64*, 472.

Schmidt 反应

用 HN_3 将酮转变为酰胺。

$$R^1C(=O)R^2 \xrightarrow[H^+]{HN_3} R^2C(=O)NHR^1 + N_2\uparrow$$

$$R^1C(=O)R^2 \xrightarrow{H^+} R^1C(=\overset{+}{O}H)R^2 \xrightarrow{HN_3} R^1R^2C(OH)N_3 \equiv R^1R^2C(OH)N{=}\overset{+}{N}{=}N^-$$

$$\xrightarrow{H^+} R^1R^2C(\overset{+}{O}H_2)N{=}\overset{+}{N}{=}N^- \xrightarrow{-H_2O} R^1R^2C{=}N{-}\overset{+}{N}{\equiv}N \xrightarrow[\text{迁移}]{R^1}$$

$$N_2\uparrow + R^2{-}C{\equiv}\overset{+}{N}{-}R^1 \;(+\,\ddot{O}H_2) \longrightarrow H^+ + HO(R^2)C{=}NR^1$$

氰基正离子中间体（参见 Ritter 中间体）

$$\xrightarrow{\text{互变异构}} R^2C(=O)NHR^1$$

参考文献

1. Schmidt, R. F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 704.
2. Richard, J. P.; Amyes, T. L.; Lee, Y.-G.; Jagannadham, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10833.
3. Kaye, P. T.; Mphahlele, M. J. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 1495.
4. Krow, G. R.; Szczepanski, S W.; Kim, J. Y.; Liu, N.; Sheikh, A.; Xiao, Y.; Yuan, J. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1254.
5. Mphahlele, M. J. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**、*144-146*, 351.
6. Mphahlele, M. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 3477.
7. Iyengar, R.; Schildknegt, K.; Aubé, J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1625.
8. Pearson, W. H.; Hutta, D. A.; Fang, W.-k. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8326.
9. Pearson, W. H.; Walavalkar, R. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5081.
10. Golden, J. E.; Aube, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4316.
11. Cristau, H.-J.; Marat, X.; Vors, J.-P.; Pirat, J.-L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3179.

Schmidt 三氯乙酰亚胺酯的苷化反应

Lewis 酸促进的三氯乙酰亚胺酯和醇或酚发生苷化反应。

cat. NaH

Cl_3CCN

$HN{=}C(CCl_3)$

AcO OAc OCH_3 OH

三氯乙酰亚胺酯

HO−Ar

$BF_3 \cdot OEt_3$

Ar

去质子化

H_2↑ +

N≡C−CCl_3

H_3CO AcO OAc

$BF_3•OEt_3$

邻基参与

$BF_3•OEt_3$

HN CCl$_3$

AcO CH$_3$O

Cl$_3$C NH$_2$ +

H O—Ar

AcO CH$_3$O

Ar O AcO OAc OCH$_3$

参 考 文 献

1. Grundler, G.; Schmidt, R. R. *Carbohydr. Res.* **1985**, *135*, 203.
2. Schmidt, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 212.
3. Toshima, K.; Tatsuta, K. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1503. (Review).
4. Nicolaou, K. C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1377.
5. Weingart, R.; Schmidt, R. R. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8753.
6. Yan, L. Z.; Mayer, J. P. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1161.

Scholl 反应

在 Friedel–Crafts 催化剂存在下，两芳基要产生键联的氢消除生成一根芳基–芳基键。参见 Friedel–Crafts 反应。

$AlCl_3$, H^+

$AlCl_3$ $\bar{A}lCl_3$ $+$ H

$\bar{A}lCl_3$ H H $+$ $-H^+$ $\bar{A}lCl_3$ H H_2O

H H O $-H_2$ 自氧化或 DDQ O

参考文献

1. Scholl, R.; Seer, C. *Ann*, **1912**, *394*, 111.
2. Clowes, G. A. *J. Chem. Soc.*, *C* **1968**, 2519.
3. Olah, G. A.; Schilling, P.; Gross, I. M. *J. Am. Chem. Soc*. **1974**, *96*, 876.
4. Dopper, J. H.; Oudman, D.; Wynberg, H. *J. Org. Chem*. **1975**, *40*, 3398.

5. Poutsma, M. L.; Dworkin, A. S.; Brynestad, J.; Brown, L. L.; Benjamin, B. M.; Smith, G. P. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 873.
6. Youssef, A. K.; Vingiello, F. A.; Ogliaruso, M. A. *Org. Prep. Proced. Int.* **1979**, *11*, 17.
7. Pritchard, R. G.; Steele, M.; Watkinson, M.; Whiting, A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6915.
8. Ma, C.; Liu, X.; Li, X.; Flippen-Anderson, J.; Yu, S.; Cook, J. M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4525.
9. Rozas, M. F.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Mirifico, M. V.; Vasini, E. J. *Synthesis* **2002**, 2399.

Schöpf 反应

环状亚胺和β-酮酯生成酮-哌啶化物。

参考文献

1. Schöpf, C.; Braun, F.; Burkhardt, K.; Dummer, G.; Müller, H. *Ann.* **1959**, *626*, 123.
2. Bender, D. R.; Bjelfdanes, L. F.; Knapp, D. R.; Rapopport, H. *J. Org. Chem*. **1975**, *40*, 1264.
3. Guerrier, L.; Royer, J.; Grierson, D. S.; Husson, H. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7754.
4. Bermudez, J.; Gregory, J. A.; King, F. D.; Starr, S.; Summersell, R. J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1992**, *2*, 519.
5. Jarevang, T.; Anke, H.; Anke, T.; Erkel, G.; Sterner, O. *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 1350.

Schotten–Baumann 反应

酰卤和醇或胺在碱性条件下发生酯化或酰胺化。

$$RCOX + R^1\text{—}OH \xrightarrow{NaOH} RCOOR^1, \quad X = Cl, Br$$

$$RCOX + R^1\text{—}\ddot{O}H \longrightarrow R(R^1O)C(OH)X \longrightarrow$$

$$RCOOR^1 + HX \xrightarrow{NaOH} NaX + H_2O$$

参 考 文 献

1. Schotten, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 2544.
2. Altman, J.; Ben-Ishai, D. *J. Heterocycl. Chem*. **1968**, *5*, 679.
3. Babad, E.; Ben-Ishai, D. *J. Heterocycl. Chem*. **1969**, *6*, 235.
4. Tsuchiya, M.; Yoshida, H.; Ogata, T.; Inokawa, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1969**, *42*, 1756.
5. Gutteridge, N. J. A.; Dales, J. R. M. *J. Chem. Soc., C* **1971**, 122.
6. Low, C. M. R.; Broughton, H. B.; Kalindjian, S. B.; McDonald, I. M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1992**, *2*, 325.
7. Sano, T.; Sugaya, T.; Inoue, K.; Mizutaki, S.-i.; Ono, Y.; Kasai, M. *Org. Process Res. Dev.* **2000**, *4*, 147.

Shapiro 反应

Shapiro反应是Bamford–Stevens反应的变异。前者用Rli和RMgX等碱，后者用Na、NaOMe、BiH、NaH、$NaNH_2$等碱。结果是，前者的反应给出一个动力学控制的少取代烯烃产物，后者给出一个热力学控制的多取代烯烃产物。

参 考 文 献

1. Bamford, W. R.; Stevens, T.S. M. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735.
2. Casanova, J.; Waegell, B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 922.
3. Shapiro, R. H. *Org. React.* **1976**, *23*, 405. (Review).
4. Adlington, R. M.; Barrett, A. G. M. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 55. (Review).
5. Corey, E. J.; Lee, J.; Roberts, B. E. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8915.
6. Corey, E. J.; Roberts, B. E. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8919.
7. Kurek-Tyrlik, A.; Marczak, S.; Michalak, K.; Wicha, J. *Synlett* **2000**, 547.
8. Kurek-Tyrlik, A.; Marczak, S.; Michalak, K.; Wicha, J.; Zarecki, A. *J. Org. Chem.* **2001**, *65*, 6994.
9. Tormakangas, O. P.; Toivola, R. J.; Karvinen, E. K.; Koskinen, A. M. P. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2175.

Sharpless 不对称羟胺化（反应）

锇催化物的氮和氧对烯烃的顺式加成，氮原子来源于：

R = *p*-Tol; Me

手性配体

$K_2OsO_2(OH)_4$

ClNaN–X

t-BuOH, H_2O

催化循环：

OsO_4 + ClN–X

L*

H_2O

ClN–X

参考文献

1. Herranz, E.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem*. **1978**, *43*, 2544.
2. Mangatal, L.; Adeline, M. T.; Guenard, D.; Gueritte-Voegelein, F.; Potier, P. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4177.
3. Engelhardt, L. M.; Skelton, B. W.; Stick, R. V.; Tilbrook, D. M. G.; White, A. H. *Aust. J. Chem*. **1990**, *43*, 1657.
4. Rubin, A. E.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* **1997**, *36*, 2637.
5. Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Transition Met. Org. Synth*. **1998**, *2*, 243. (Review).
6. Thomas, A.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem*. **1999**, *64*, 8279.
7. Gontcharov, A. V.; Liu, H.; Sharpless, K. B. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 783.
8. Demko, Z. P.; Bartsch, M.; Sharpless, K. B. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2221.
9. Bolm, C.; Hildebrand, J. P.; Muñiz, K. In *Catalytic Asymmetric Synthesis;* 2nd ed., Ojima, I., ed.; Wiley-VCH: New York, **2000**, 399. (Review).
10. Bodkin, J. A.; McLeod, M. D. *Perkin I* **2002**, 2733-2746. (Review).

Sharpless 不对称环氧化（反应）

用 Bu^tOOH、$Ti(OPr^i)_4$ 和光学活性的酒石酸二乙酯对烯丙醇进行对映选择性环氧化反应。

t-Bu–O–OH, $Ti(O$-i-$Pr)_4$

L-(+)-酒石酸二乙酯

t-Bu–O–OH, $Ti(O$-i-$Pr)_4$

D-(–)-酒石酸二乙酯

活性催化物种为[2]：

过渡态为：

催化循环：

* $L_nTi(OiPr)_2$
* tBu–O–OH
* OH
* L_nTi
* O
* tBu
* L_nTi–O
* tBu

参 考 文 献

1. Katsuki, T.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc*. **1980**, *102*, 5974.
2. Williams, I. D.; Pedersen, S. F.; Sharpless, K. B.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc*. **1984**, *106*, 6430.
3. Rossiter, B. E. *Chem. Ind.* **1985**, *22(Catal. Org. React.)*, 295. (Review).
4. Pfenninger, A. *Synthesis* **1986**, 89. (Review).
5. Corey, E. J. *J. Org. Chem*. **1990**, *55*, 1693.
6. Woodard, S. S.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc*. **1991**, *113*, 106.
7. Yamamoto, K.; Kawanami, Y.; Miyazawa, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1993**, 436.
8. Schinzer, D. *Org. Synth. Highlights II* **1995**, 3. (Review).
9. Katsuki, T.; Martin, V. S. *Org. React*. **1996**, *48*, 1–299. (Review).

10. Honda, T.; Mizutani, H.; Kanai, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 1729.
11. Honda, T.; Ohta, M.; Mizutani, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 23.
12. Johnson, R. A.; Sharpless, K. B. In *Catalytic Asymmetric Synthesis;* 2nd ed., Ojima, I., ed.; Wiley-VCH: New York, **2000**, 231.
13. Black, P. J.; Jenkins, K.; Williams, J. M. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 317.
14. Ghosh, A. K.; Lei, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 629.

Sharpless 二羟（基）化（反应）

在以金鸡纳生物碱为配体的锇催化下烯烃发生对映选择性顺式二羟（基）化反应。

AD-mix-β

R_S R_M R_L H

AD-mix-α

$K_2OsO_2(OH)_4$

K_2CO_3, $K_3Fe(CN)_6$

$(DHQD)_2$-PHAL

$(DHQ)_2$-PHAL

HO OH R_S R_M R_L H

R_L R_S R_M H HO OH

AD:不对称二羟(基)化

N N—N O O N H O O N N

N N—N O O N O O N N

包括锇杂环丁烷过程的多步机理看来比相应的协同[3+2]机理与实验数据更相符。

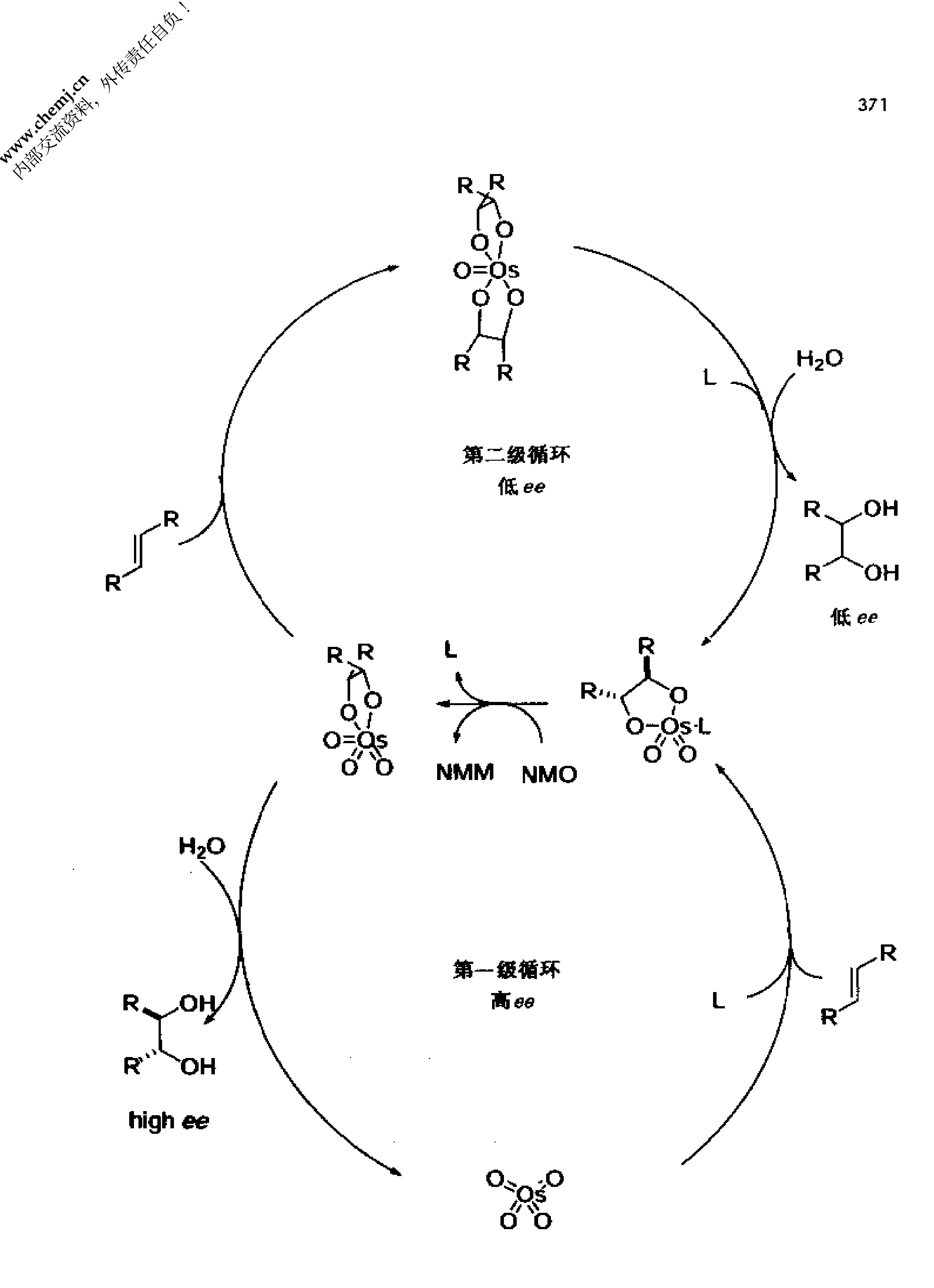
O O Os O O + L —类[2+2]环加成→ O O Os O L L

重排 → $O_2Os(L)$ 环状锇酸酯 → 水解 → HO‑CH2CH2‑OH

催化循环见下一页（P. 371，第二级循环因低浓度烯烃存在会终止）。

参 考 文 献

1. Jacobsen, E. N.; Markó, I.; Mungall, W. S.; Schröder, G.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1968.
2. Wai, J. S. M.; Markó, I.; Svenden, J. S.; Finn, M. G.; Jacobsen, E. N.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1123.
3. Kolb, H. C.; VanNiewenhze, M. S.; Sharpless, K. B. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483. (Review).
4. Bolm, C.; Gerlach, A. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 21.
5. Balachari, D.; O'Doherty, G. A. *Org. Lett* **2000**, *2*, 863.
6. Liang, J.; Moher, E. D.; Moore, R. E.; Hoard, D. W. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3143.
7. Mehltretter, G. M.; Dobler, C.; Sundermeier, U.; Beller, M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8083.
8. Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024. (Review, Nobel Prize Address).
9. Moitessier, N.; Henry, C.; Len, C.; Postel, D.; Chapleur, Y. *J. Carbohydrate Chem.* **2003**, *22*, 25.
10. Choudary, B. M.; Chowdari, N. S.; Madhi, S.; Kantam, M. L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1736.


第二级循环
低 ee
H2O
L
低 ee
NMM
NMO
L
第一级循环
高 ee
H2O
high ee
L

Shi 不对称环氧化（反应）

用果糖产生的手性酮进行的不对称环氧化（反应）：

过硫酸氢钾制剂，pH 7–8

H_2O/MeCN

催化循环：

HSO_5^-

SO_4^{2-}

参 考 文 献

1. Wang, Z.-X.; Tu, Y.; Frohn, M.; Zhang, J.-R.; Shi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11224.
2. Wang, Z.-X.; Shi, Y. *J. Org. Chem*. **1997**, *62*, 8622.

3. Tu, Y.; Wang, Z.-X.; Frohn, M.; He, M.; Yu, H.; Tang, Y.; Shi, Y. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8475.
4. Tian, H.; She, X.; Shu, L.; Yu, H.; Shi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *1229*, 11551.
5. Katsuki, T. In *Catalytic Asymmetric Synthesis;* 2nd ed., Ojima, I., ed.; Wiley–VCH: New York, **2000**, 287.
6. Tian, H.; She, X.; Yu, H.; Shu, L.; Shi, Y. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2435.
7. Hoard, D. W.; Moher, E. D.; Martinelli, M. J.; Norman, B. H. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1813.
8. Shu, L.; Wang, P.; Gan, Y.; Shi, Y. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 293.

Simmons–Smith 反应

用CH_2I_2和 Zn(Cu)对烯烃进行的环丙烷化。

CH_2I_2 + Zn(Cu) ⟶ ICH_2ZnI ⟶ (烯烃) 环丙烷

I—CH_2—I ⟶ (Zn 氧化加成) ICH_2ZnI

Simmons–Smith 试剂

2 ICH_2ZnI ⇌ $(ICH_2)_2Zn$ + ZnI_2

ICH_2ZnI + 烯烃 ⟶ [过渡态] ⟶ 环丙烷 + ZnI_2

参考文献

1. Simmons, H. E.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323.
2. Kaltenberg, O. P. *Wiad. Chem*. **1972**, *26*, 285.
3. Takai, K.; Kakiuchi, T.; Utimoto, K. *J. Org. Chem*. **1994**, *59*, 2671.
4. Takahashi, H.; Yoshioka, M.; Shibasaki, M.; Ohno, M.; Imai, N.; Kobayashi, S. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12013.
5. Nakamura, E.; Hirai, A.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5844.
6. Kaye, P. T.; Molema, W. E. *Chem. Commun.* **1998**, 2479.
7. Kaye, P. T.; Molema, W. E. *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 1889.
8. Baba, Y.; Saha, G.; Nakao, S.; Iwata, C.; Tanaka, T.; Ibuka, T.; Ohishi, H.; Takemoto, Y. *J. Org. Chem*. **2001**, *66*, 81.
9. Charette, A. B.; Beauchemin, A. *Org. React.* **2001**, *58*, 1–415. (Review).
10. Nakamura, M.; Hirai, A.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2341.
11. Mahata, P. K.; Syam Kumar, U. K.; Sriram, V.; Ila, H.; Junjappa, H. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2631.

Simonisni 反应

羧酸银和碘作用生成酯。但另一方面，当羧酸银和溴作用时产物是烷基溴（**Hunsdiecker** 反应，P. 202）。

2 RCOOAg —I_2→ RCOOR + CO_2↑ + AgI

RCOOAg + I—I —S_N2→ AgI + RCOO—I —均裂→

I• + RCOO• —脱羧→ CO_2↑ + R• —RCOOI→ R—I + RCOO•

RCOOAg + R—I —S_N2→ RCOOR

参 考 文 献

1. Simonini, A. *Monatsh. Chem* **1892**, *13*, 320.
2. Oldham, J. W. H. *J. Chem. Soc*. **1950**, 100.
3. Darzens, G.; Meyer, M. *Compt. Rend*. **1953**, *237*, 1334.
4. Wasserman, H. H.; Precopio, F. M. *J. Am. Chem. Soc*. **1954**, *76*, 1242.
5. Wasserman, H. H.; Precopio, F. M. *J. Am. Chem. Soc*. **1954**, *76*, 1242.
6. Wiberg, K. B.; Motell, E. L. *Tetrahedron* **1963**, *19*, 2009.
7. Chalmers, D. J.; Thomson, R. H. *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 848.
8. Bunce, N. J.; Murray, N. G. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5323.

Simonis 色酮环化（反应）

酚和β-酮酯用P_2O_5生成色酮。

P_2O_5

烯醇化

P_2O_5 实际上以一种类金刚烷结构的 P_4H_{10} 形式存在。

共轭加成

质子化

参考文献

1. Petschek, E.; Simonis, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2014.
2. Chakravarti, D. *J. Indian Chem. Soc.* **1931**, *8*, 129.
3. Chakravarti, D.; Banerjee, B. C. *J. Indian Chem. Soc.* **1936**, *13*, 619.
4. Chakravarti, D.; Banerjee, B. *Science Culture* **1936**, *1*, 783
5. Sethna, S. M.; Shah, N. M. *Chem. Rev.* **1945**, *36*, 14. (Review).
6. Dallemagne, M. J.; Martinet, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1950**, 1132.
7. Sethna, S. M.; Phadke, P. *Org. React.* **1953**, *7*, 15.
8. Ruwet, A.; Janne, D.; Renson, M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1970**, *79*, 81.
9. Tan, S. F. *Aus. J. Chem.* **1972**, *25*, 1367.
10. Oyman, U.; Gunaydin, K. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1994**, *103*, 763.

Skraup 喹啉合成

苯胺、甘油、硫酸和氧化剂（如$PhNO_2$）生成喹啉。

NH_2 + HO OH OH —H_2SO_4 / $PhNO_2$→ N

HO OH OH —H^+→ H HO OH $^+OH_2$ —脱水→ HO OH

甘油

≡ HO CHO —H^+→ $H_2\overset{+}{O}$ CHO H —脱水→ OHC

丙烯醛

H^+ O NH_2 H —共轭加成→ H^+ O H N H → O N H —H^+→

$\overset{+}{O}$ H N H —分子内亲电加成→ OH H $\overset{+}{N}$ H → OH N H —H^+→

$\overset{+}{O}H_2$ H N H —脱水→ N H —氧化 / $PhNO_2$, $-H_2$→ N

还有一个可能的机理见**Doebner–von Miller**反应（P. 117）。

参考文献

1. Skraup, Z. H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1880**, *13*, 2086.
2. Eisch, J. J.; Dluzniewski, T. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1269.
3. Takeuchi, I.; Hamada, Y.; Hirota, M. *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, *41*, 747.
4. Fujiwara, H.; Okabayashi, I. *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, *42*, 1322.
5. Fujiwara, H. *Heterocycles* **1997**, *45*, 119.
6. Fujiwara, H.; Kitagawa, K. *Heterocycles* **2000**, *53*, 409.
7. Theoclitou, M.-E.; Robinson, L. A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3907.

Smiles 重排

通式：

强碱

X = S, SO, SO_2, O, CO_2
YH = OH, NHR, SH, CH_2R, CONHR
Z = NO_2, SO_2R

例：

^{-}OH

^{-}OH S_NAr

螺环负离子中间体
（Meisenheimer 络合物）

参 考 文 献

1. Evans, W. J.; Smiles, S. *J. Chem. Soc.* **1935**, 181.
2. Truce, W. E.; Kreider, E. M.; Brand, W. W. *Org. React.* **1970**, *18*, 99. (Review).
3. Gerasimova, T. N.; Kolchina, E. F. *J. Fluorine Chem.* **1994**, *66*, 69.
4. Boschi, D.; Sorba, G.; Bertinaria, M.; Fruttero, R.; Calvino, R.; Gasco, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1751.
5. Hirota, T.; Tomita, K.-I.; Sasaki, K.; Okuda, K.; Yoshida, M.; Kashino, S. *Heterocycles* **2001**, *55*, 741.
6. Selvakumar, N.; Srinivas, D.; Azhagan, A. M. *Synthesis* **2002**, 2421.
7. Kumar, G.; Gupta, V.; Gautam, D. C.; Gupta, R. R. *Heterocycl. Commun.* **2002**, *8*, 447.

Sommelet 反应

用六亚甲基四胺将苄氯转化为相应的苯甲醛。

六亚甲基四胺

S_N2

负氢转移

H^+ + … → Ar–CHO + …

半胺基缩醛

负氢的转移和六亚甲基四胺的开环可能是同步进行的：

参考文献

1. Sommelet, M. *Compt. Rend.* **1913**, *157*, 852.
2. Le Henaff, P. *Annals Chim. Phys.* **1962**, 367.
3. Zaluski, M. C.; Robba, M.; Bonhomme, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1445.
4. Smith, W. E. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3972.

5. Simiti, I.; Chindris, E. *Arch. Pharm.* **1975**, *308*, 688.
6. Stokker, G. E.; Schultz, E. M. *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 847.
7. Armesto, D.; Horspool, W. M.; Martin, J. A. F.; Perez-Ossorio, R. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5217.
8. Simiti, I.; Oniga, O. *Monatsh. Chem.* **1996**, *127*, 733.
9. Liu, X.; He, W. *Huaxue Shiji* **2001**, *23*, 237.

Sommelet–Hauser（铵叶立德）重排

苄基季铵盐用碱金属铵处理发生重排。

$^{-}NH_2$

$+ \; NH_3$

H

$^{-}NH_2$

$NH_3 \; +$

[2,3]- σ 重排

铵叶立德

H^+

芳构化

H

参考文献

1. Sommelet, M. *Compt. Rend.* **1937**, *205*, 56.
2. Pine, S. H. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3393.
3. Wittig, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 1921.
4. Robert, A.; Lucas-Thomas, M. T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 629.
5. Shirai, N.; Sumiya, F.; Sato, Y.; Hori, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 370.
6. Tanaka, T.; Shirai, N.; Sugimori, J.; Sato, Y. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5034.
7. Klunder, J. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, *32*, 1687.
8. Maeda, Y.; Sato, Y. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5188.
9. Endo, Y.; Uchida, T.; Shudo, K. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2113.

Sonogashira 反应

Pd/Cu 催化的有机卤和端基炔烃之间的交叉偶联反应。参见Castro–Stephens反应。

$$\mathrm{R{-}X} + \mathrm{HC{\equiv}C{-}R'} \xrightarrow[\mathrm{CuI,\ Et_3N,\ rt}]{\mathrm{PdCl_2{\bullet}(PPh_3)_2}} \mathrm{R{-}C{\equiv}C{-}R'}$$

$PdCl_2(PPh_3)_2$ —ii→ $(Ph_3P)_2Pd^{II}(C{\equiv}CR')_2$ —iii→ $Pd^0(PPh_3)_2$ + R'C≡CC≡CR'

循环B'：CuC≡CR' ⇄ CuX；HX-胺 ⇄ R'C≡CH

循环A：$Pd^0(PPh_3)_2$ + RX —i→ $(Ph_3P)_2Pd^{II}(X)R$ —ii→ $(Ph_3P)_2Pd^{II}(C{\equiv}CR')R$ —iii→ $Pd^0(PPh_3)_2$ + RC≡CR'

循环B：R'C≡CCu ⇄ CuX；HX-胺 ⇄ R'C≡CH

i 氧化加成
ii 金属转移化
iii 还原消除

注意，Et_3N 也可还原Pd(Ⅱ)到Pd(0)而同时 Et_3N 被氧化为亚胺离子[6]：

$$\mathrm{PdCl_2} + \mathrm{NEt_3} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3CH_2N(Et_2){\to}PdCl_2} \longrightarrow \mathrm{CH_3CH{=}\overset{+}{N}Et_2}\ \ \mathrm{HPdCl_2^-}$$

$$\xrightarrow{-\ \mathrm{CH_3CH{=}\overset{+}{N}Et_2\ Cl^-}} \mathrm{Cl{-}Pd{-}H} \xrightarrow{\text{还原消除}} \mathrm{HCl} + \mathrm{Pd(0)}$$

参 考 文 献

1. Sonogashira K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* 1975, 4467.
2. McCrindle, R.; Ferguson, G.; Arsenaut, G. J.; McAlees, A. J.; Stephenson, D. K. *J. Chem. Res. (S)* 1984, 360.
3. Rossi, R. Carpita, A.; Belina, F. *Org. Prep. Proc. Int.* 1995, *27*, 129.

4. Campbell, I. B. In *Organocopper Reagents*; Taylor, R. J. K. Ed.; IRL Press: Oxford, UK, **1994**, 217. (Review).
5. Hundermark, T.; Littke, A.; Buchwald, S. L.; Fu, G. C. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729.
6. Dai, W.-M.; Wu, A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 81.
7. Alami, M.; Crousse, B.; Ferri, F. *J. Organomet. Chem*. **2001**, *624*, 114.
8. Bates, R. W.; Boonsombat, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2001**, 654.
9. Batey, R. A.; Shen, M.; Lough, A. J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1411.
10. Balova, I. A.; Morozkina, S. N.; Knight, D. W.; Vasilevsky, S. F. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 107.

Staudinger 反应

叠氮化物由 Ph_3P/H_2O 还原为胺：

$$X{-}N_3 \xrightarrow{PR_3} X{-}N{=}N{-}N{=}PR_3 \xrightarrow{-N_2} X{-}N{=}PR_3$$

叠氮膦

$$X{-}\overset{-}{N}{-}\overset{+}{N}{\equiv}N \;\; :PR_3 \longrightarrow X{-}\overset{-}{N}{-}N{=}N{-}\overset{+}{P}R_3 \equiv X{-}N{=}N{-}N{=}PR_3$$

$$\equiv \quad \longrightarrow \quad [\ \ ]^{\neq}$$

四元环过渡态

$$\longrightarrow X{-}N{=}PR_3 + N_2\uparrow$$

参 考 文 献

1. Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635.
2. Leffler, J. E.; Temple, R. D. *J. Am. Chem. Soc*. **1967**, *89*, 5235.
3. Gololobov, Y. G.; Zhmurova, I. N.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437.
4. Gololobov, Y. G.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353.
5. Kovács, J. Pinter, I.; Kajtar-Peredy, M.; Sowsák, L. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15041.
6. Velasco, M. D.; Molin a, P.; Fresneda, P. M.; Sanz, M. A. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4079.
7. Bongini, A.; Panunzio, M.; Piersanti, G.; Bandini, E.; Martelli, G.; Spunta, G.; Venturini, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2379.
8. Balakrishna, M. S.; Abhyankar, R. M.; Walawalker, M. G. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2733.
9. Conroy, K. D.; Thompson, A. *Chemtracts* **2002**, *15*, 514.
10. Venturini, A.; Gonzalez, Jr. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9089.
11. Chen, J.; Forsyth, C. J. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1281.

Stetter 反应 (Michael–Stetter 反应)

从醛和α,β-不饱和酮得到1，4-二羰基衍生物。噻唑啉鎓催化剂相当于是一个安全的CN^-代用品。参见 Benzoin 缩合。

R–CHO + NH_3

去质子化

Michael 加成

互变异构

参 考 文 献

1. Stetter, H. *Angew. Chem.* 1973, *85*, 89.
2. Stetter, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1976, *15*, 639.

3. Castells, J.; Dunach, E.; Geijo, F.; Lopez-Calahorra, F.; Prats, M.; Sanahuja, O.; Villanova, L. *Tetrahedron Lett*. **1980**, *21*, 2291.
4. Ho, T. L.; Liu, S. H. *Synth. Commun*. **1983**, *13*, 1125.
5. Phillips, R. B.; Herbert, S. A.; Robichaud, A. J. *Synth. Commun*. **1986**, *16*, 411.
6. Stetter, H.; Kuhlmann, H.; Haese, W. *Org. Synth*. **1987**, *65*, 26.
7. Ciganek, E. *Synthesis* **1995**, 1311.
8. Enders, D.; Breuer, K.; Runsink, J.; Teles, J. H. *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1899.
9. Harrington, P. E.; Tius, M. A. *Org. Lett*. **1999**, *1*, 649.
10. Kobayashi, N.; Kaku, Y.; Higurashi, K.; Yamauchi, T.; Ishibashi, A.; Okamoto, Y. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1747.

Stevens 重排

一个吸电子基团接在和氮相连的碳原子上的季铵盐用强碱处理给出重排的叔胺。

碱

去质子化

目前认可的自由基机理：

均裂

原来认为的离子机理：

参考文献

1. Stevens, T. S.; Creighton, E. M.; Gordon, A. B.; MacNicol, M. *J. Chem. Soc.* **1928**, 3193.
2. Schöllkopf, U.; Ludwig, U.; Ostermann, G.; Paysch, M. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3415.
3. Pine, S. H.; Catto, B. A.; Yamagishi, F. G. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3663.
4. Lepey, A. R.; Giumanini, A. G. *Mech. Mol. Migr.* **1971**, *3*, 297.

5. Doyle, M. P.; Ene, D. G.; Forbes, D. C.; Tedrow, J. S. *Tetrahedron Lett*. **1997**, *38*, 4367.
6. Makita, K.; Koketsu, J.; Ando, F.; Ninomiya, Y.; Koga, N. *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *120*, 5764.
7. Feldman, K. S.; Wrobleski, M. L. *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 8659.
8. Kitagaki, S.; Yanamoto, Y.; Tsutsui, H.; Anada, M.; Nakajima, M.; Hashimoto, S. *Tetrahedron Lett*. **2001**, *42*, 6361.
9. Knapp, S.; Morriello, G. J.; Doss, G. A. *Tetrahedron Lett*. **2002**, *43*, 5797.
10. Hanessian, S.; Parthasarathy, S.; Mauduit, M.; Payza, K. *J. Med. Chem*. **2003**, *46*, 34.

Stieglitz 重排

三苯甲基N-氯代胺的重排反应。

$$Ph_3C\text{-}NH\text{-}OH \xrightarrow{PCl_5} Ph_2C{=}N^+(H)Ph\ Cl^- \xrightarrow{H_2O} Ph_2C{=}O + Ph\text{-}NH_3^+\ Cl^-$$

$$Ph_3C\text{-}NH\text{-}\ddot{O}H + Cl_4P\text{-}Cl \xrightarrow{S_N2} Ph_3C\text{-}NH\text{-}O\text{-}PCl_4$$

$$\xrightarrow{苯基迁移} O{=}PCl_3 + H_2O: + Ph_2C{=}N^+(H)Ph\ Cl^- \xrightarrow{水解}$$

$$Ph_2C(OH)\text{-}NHPh \longrightarrow Ph_2C{=}O + Ph\text{-}NH_3^+\ Cl^-$$

参 考 文 献

1. Stieglitz, J.; Leech, P. N. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2147.
2. Pinck, L. A.; Hilbert, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 8.
3. Berg, S. S.; Petrow, V. *J. Chem. Soc.* **1952**, 3713.
4. Newman, M. S.; Hay, P M. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2322.
5. Koga, N.; Anselme, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4773.
6. Sisti, A. J.; Milstein, S. R. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3932.
7. Hoffman, R. V.; Poelker, D. J. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2364.
8. Renslo, A. R.; Danheiser, R. L. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7840.

Still-Gennari 膦酸酯反应

Horner-Emmons 反应用 $KN(SiMe_3)_2$ 生成（*E*）-烯烃。

$$(CF_3CH_2O)_2P(O)CH_2CO_2CH_3 \xrightarrow[2.\ PhCH_2CHO]{1.\ KN(SiMe_3)_2,\ 18\text{-}C\text{-}6} PhCH_2CH{=}CHCO_2CH_3$$

赤式异构体，动力学加成物

参 考 文 献

1. Still, W.C.; Gennari, C. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4405.
2. Ralph, J.; Zhang, Y. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1349.
3. Mulzer, J.; Mantoulidis, A.; Ohler, E. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8633.
4. Jung, M. E.; Marquez, R. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1669.
5. White, J. D.; Blakemore, P. R.; Browder, C. C.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8593.
6. Paterson, I.; Florence, G. J.; Gerlach, K.; Scott, J. P.; Sereinig, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9535.
7. Mulzer, J.; Ohler, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3842.
8. Beaudry, C. M.; Trauner, D. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2221.
9. Sano, S.; Yokoyama, K.; Shiro, M.; Nagao, Y. *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 706.
10. Dakin, L. A.; Langille, N. F.; Panek, J. S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6812.

Stille 偶联(反应)

Pd 催化的有机锡和有机卤、三氟磺酸酯等之间的交叉偶联反应。参见 Kumada 偶联反应(P. 208)。

$$\mathrm{R{-}X} + \mathrm{R^1{-}Sn(R^2)_3} \xrightarrow{\mathrm{Pd(0)}} \mathrm{R{-}R^1} + \mathrm{X{-}Sn(R^2)_3}$$

$$\mathrm{R{-}X} + \mathrm{L_2Pd(0)} \xrightarrow{\text{氧化加成}} \mathrm{R(L)_2Pd{-}X} \xrightarrow[\text{金属转移化 异构化}]{\mathrm{R_1{-}Sn(R^2)_3}}$$

$$\mathrm{X{-}Sn(R^2)_3} + \mathrm{L_2Pd(R)(R^1)} \xrightarrow{\text{还原消除}} \mathrm{R{-}R^1} + \mathrm{L_2Pd(0)}$$

参 考 文 献

1. Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
2. Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992.
3. Stille, J. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
4. Farina, V.; Krishnamurphy, V.; Scott, W. J. *Org. React.* **1997**, *50*, 1–652. (Review).
5. For an excellent review on the intramolecular Stille reaction, see, Duncton, M. A. J.; Pattenden, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1235.
6. Nakamura, H.; Bao, M.; Yamamoto, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3208.
7. Heller, M.; Schubert, U. S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8269.
8. Lin, S.-Y.; Chen, C.-L.; Lee, Y.-J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2968.
9. Samuelsson, L.; Langstrom, B. *J. Labeled Compounds Radiopharm.* **2003**, *46*, 263.

Stille–Kelly 反应

用双锡试剂进行钯催化下二芳基卤代物的分子间交叉偶联反应。

$Me_3Sn—SnMe_3$

$Pd(Ph_3P)_4$

Pd(0)

氧化加成

$Me_3Sn—SnMe_3$

金属转移化

还原消除

Pd(0) +

Pd(0)

氧化加成

金属转移化

还原消除

\+ Pd(0)

参 考 文 献

1. Kelly, T. R.; Li, Q.; Bhushan, V. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 161.
2. Grigg, R.; Teasdale, A.; Sridharan, V. *Tetrahedron Lett.* 1991, *32*, 3859.

3. Sakamoto, T.; Yasuhara, A.; Kondo, Y.; Yamanaka, H. *Heterocycles* **1993**, *36*, 2597.
4. Iyoda, M.; Miura, M.i; Sasaki, S.; Kabir, S. M. H.; Kuwatani, Y.; Yoshida, M. *Heterocycles* **1997**, *38*, 4581.
5. Fukuyama, Y.; Yaso, H.; Nakamura, K.; Kodama, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 105.
6. Iwaki, T.; Yasuhara, A.; Sakamoto, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1505.
7. Fukuyama, Y.; Yaso, H.; Mori, T.; Takahashi, H.; Minami, H.; Kodama, M. *Heterocycles* **2001**, *54*, 259.

Stobbe 缩合（反应）

丁二酸二乙酯和羰基化合物在碱存在下的缩合反应。

KO*t*-Bu / HO*t*-Bu

烯醇形成

aldol 缩合

内酯化

开环

参 考 文 献

1. Stobbe, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 2312.
2. El-Rayyes, N. R.; Al-Salman, Mrs. N. A. *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 285.
3. Baghos, V. B.; Nasr, F. H.; Gindy, M. *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 90.
4. Baghos, V. B.; Doss, S. H.; Eskander, E. F. *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, *25*, 301.
5. Moldvai, I.; Temesvari-Major, E.; Balazs, M.; Gacs-Baitz, E.; Egyed, O.; Szantay, C. *J. Chem. Res., (S)* **1999**, 3018.
6. Moldvai, I.; Temesvari-Major, E.; Gacs-Baitz, E.; Egyed, O.; Gomory, A.; Nyulaszi, L.; Szantay, C. *Heterocycles* **2001**, *53*, 759.
7. Liu, J.; Brooks, N. R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3521.
8. Moldvai, I.; Temesvari-Major, E.; Incze, M.; Platthy, T.; Gacs-Baitz, E.; Szantay, C. *Heterocycles* **2003**, *60*, 309.

Stollé 合成

酸催化下从苯胺和α-氯代酰氯合成吲哚酮。

HCl

$AlCl_3$

质子化

形成酰胺

$AlCl_3$

Friedel–Crafts

烷基化

$AlCl_4^-$

参考文献

1. Stollé, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 3915.
2. Stollé, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 2120.
3. Przheval'skii, N. M.; Grandberg, I. I. *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1982**, 940.

Stork 烯胺反应

闭环反应的一种变异，反应中要用如吡咯烷之类较大体积的胺，这样能够使对甲基乙烯酮的共轭加成在两个可能的烯胺中从位阻较小的一面进攻。

共轭加成

异构化

B:

参考文献

1. Stork, G.; Terrell, R.; Szmuszkovicz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2029.
2. *Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions;* Cook, A. G., Ed.; Dekker: New York, **1969**, 514. (Review).
3. Autrey, R. L.; Tahk, F. C. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3337.
4. Hickmott, P. W. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1975.
5. Szablewski, M. *J. Org. Chem*. **1994**, *59*, 954.
6. Hammadi, M.; Villemin, D. *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 2901.
7. Bridge, C. F.; O'Hagan, D. *J. Fluorine Chem*. **1997**, *82*, 21.
8. Li, J. J.; Trivedi, B. K.; Rubin, J. R.; Roth, B. D. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6111.
9. Yehia, N. A. M.; Polborn, K.; Muller, T. J. J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6907.
10. Kesel, A. *Biochem. Biophys. Res. Commun*. **2003**, *300*, 793.

Strecker 氨基酸合成

NaCN促进的醛和胺缩合生成α-氨基腈，后者水解为α-氨基酸。

NaCN
AcOH
H^+

亚胺离子

互变异构

酰胺水解

H^+

参 考 文 献

1. Strecker, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1850**, *75*, 27.
2. Chakraborty, T. K.; Hussain, K. A; Reddy, G. V. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9179.
3. Iyer, M. S.; Gigstad, K. M.; Namdev, N. D.; Lipton, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4910.

4. Iyer, M. S.; Gigstad, K. M.; Namdev, N. D.; Lipton, M. *Amino Acids* **1996**, *11*, 259.
5. Mori, A.; Inoue, S. *Compr. Asymmetric Catal. I-III* **1999**, *2*, 983. (Review).
6. Ishitani, H.; Komiyama, S.; Hasegawa, Y.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 762.
7. Wede, J.; Volk, Franz-J.; Frahm, A. W. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 3231.
8. Davis, F. A.; Lee, S.; Zhang, H.; Fanelli, D. L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8704.
9. Ding, K.; Ma, D. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6361.
10. Matrumoto, K.; Kim, J. C.; Hayashi, N.; Jenner, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9167.
11. Jenner, G.; Salem, R. B.; Kim, J. C.; Matsumoto, K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 447.
12. Volk, F. J.; Wagner, M.; Frahm, A. W. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 497.

Suzuki 偶联（反应）

钯催化下的有机硼烷和有机卤、三氟磺酸酯等在碱存在下发生的交叉偶联反应（若无碱的活化作用金属转移化将受到阻碍）。催化循环见Kumada偶联反应（P. 234）。

$$R{-}X + R^1{-}B(R_2)_2 \xrightarrow[NaOR^3]{L_2Pd(0)} R{-}R^1$$

$$R{-}X + L_2Pd(0) \xrightarrow{\text{氧化加成}} R(L)Pd(L)X$$

$$R^1{-}B(R_2)_2 \xrightarrow[\text{加碱}]{NaOR^3} [R^1{-}B(OR_3)(R^2)_2]^-$$

$$R(L)Pd(L)X + [R^1{-}B(OR^3)(R^2)_2]^- \xrightarrow[\text{异构化}]{\text{金属转移化}}$$

$$R^3O{-}B(R^2)_2 + (L)(L)Pd(R)R^1 \xrightarrow{\text{还原消除}} R{-}R^1 + L_2Pd(0)$$

参考文献

1. Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457. (Review).
2. Suzuki, A. In *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, Diederich, F.; Stang, P. J., Eds.; Wiley–VCH: Weinhein, Germany, **1998**, 49–97. (Review).
3. Stanforth, S. P. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263. (Review).
4. Li, J. J. *Alkaloids: Chem. Biol. Perspect.* **1999**, *14*, 437. (Review).
5. Groger, H. *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 334.
6. Franzen, R. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 957.
7. LeBlond, C. R.; Andrews, A. T.; Sun, Y.; Sowa, J. R., Jr. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1557.
8. Collier, P. N.; Campbell, A. D.; Patel, I.; Raynham, T. M.; Taylor, R. J. K. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1802.
9. Urawa, Y.; Ogura, K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 271.

Swern 氧化（反应）

用$(COCl)_2$、DMSO为试剂和Et_3N猝灭的方法将醇氧化为相应的羰基化合物。

$$R^1CH(OH)R^2 \xrightarrow[\text{2) } Et_3N]{(COCl)_2,\ DMSO \quad \text{1) } CH_2Cl_2,\ -78\ ^\circ C} R^1C(=O)R^2$$

$CO_2\uparrow$ + $CO\uparrow$ + … ; $Et_3N{\bullet}HCl\downarrow$ + 锍叶立德 → $R^1C(=O)R^2$ + $(CH_3)_2S\uparrow$

锍叶立德

References

1. Huang, S. L.; Omura, K.; Swern, D. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3329.
2. Huang, S. L.; Omura, K.; Swern, D. *Synthesis* **1978**, *4*, 297.
3. Mancuso, A. J.; Huang, S. -L.; Swern, D. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2480.
4. Tidwell, T. T. *Org. React.* **1990**, *39*, 297. (Review).
5. Nakajima, N.; Ubukata, M. *Tetrahedron Lett* **1997**, *38*, 2099.
6. Harris, J. M.; Liu, Y.; Chai, S.; Andrews, M. D.; Vederas, J. C. *J. Org. Chem*. **1998**, *63*, 2407.
7. Bailey, P. D.; Cochrane, P. J.; Irvine, F.; Morgan, K. M.; Pearson, D. P. J.; Veal, K. T. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4593.
8. Rodriguez, A.; Nomen, M.; Spur, B. W.; Godfroid, J. J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5161.

9. Dupont, J.; Bemish, R. J.; McCarthy, K. E.; Payne, E. R.; Pollard, E. B.; Ripin, D. H. B.; Vanderplas, B. C.; Watrous, R. M. *Tetrahedron Lett.* **2001**; *42*, 1453.
10. Nishide, K.; Ohsugi, S.-i.; Fudesaka, M.; Kodama, S.; Node, M. *Tetrahedron Lett*. **2002**, *43*, 5177. (New odorless protocols).
11. Firouzabadi, H.; Hassani, H.; Hazarkhani, H. *Phosphorus, Sulfur Silicon Related Elements* **2003**, *178*, 149.

Tamao–Kumada 氧化（反应）

烷基氟硅烷被氧化为相应的醇，参见 Fleming 氧化（反应）。

$$R_2SiF_2 \xrightarrow[KHCO_3,\ DMF]{KF,\ H_2O_2} 2\ ROH$$

参考文献

1. Tamao, K.; Ishida, N.; Kumada, M. *J. Org. Chem*. **1983**, *48*, 2120.
2. Kim, S.; Emeric, G.; Fuchs, P. L. *J. Org. Chem*. **1992**, *57*, 7362.
3. Jones, G. R.; Landais, Y. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7599.
4. Hunt, J. A.; Roush, W. R. *J. Org. Chem*. **1997**, *62*, 1112.
5. Knölker, H.-J.; Jones, P. G.; Wanzl, G. *Synlett* **1997**, 613.
6. Studer, A.; Steen, H. *Chem.--Eur. J.* **1999**, *5*, 759.
7. Barrett, A. G. M.; Head, J.; Smith, M. L.; Stock, N. S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Org. Chem*. **1999**, *64*, 6005.

Tebbe 烯烃化（反应）[Petasis 烯基化（反应）]

$Cp_2Ti(\mu\text{-}CH_2)(\mu\text{-}Cl)Al(CH_3)_2$ + $RC(O)R^1$ ⟶ $RC(=CH_2)R^1$ + $Cp_2Ti{=}O$

Tebbe 试剂

Cp_2TiCl_2 + 2 $Al(CH_3)_3$ —金属转移化→ $Cp_2Ti(CH_3)_2$ —α- 夺氢→

$CH_4\uparrow$ + $Cp_2Ti{=}CH_2$ —$Cl{-}Al(CH_3)_2$，配位→ $Cp_2Ti(\mu\text{-}CH_2)(\mu\text{-}Cl)Al(CH_3)_2$

$Cp_2Ti(\mu\text{-}CH_2)(\mu\text{-}Cl)Al(CH_3)_2$ ⇌（解离） $Cl{-}Al(CH_3)_2$ + $Cp_2Ti{=}CH_2$ / $O{=}C(R)R^1$

—[2 + 2] 环加成→ Cp_2Ti–CH_2–$C(R)(R^1)$–O（四元环） —逆 [2 + 2] 加成→ $RC(=CH_2)R^1$ + $Cp_2Ti{=}O$

Petasis 试剂 (Me_2TiCp_2，二甲基二茂钛) 与酮(醛) 也进行相似的烯烃化反应[5]，但两者的机理是完全不同的。

参 考 文 献

1. Tebbe, F. N.; Parshall, G. W; Reddy, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.
2. Chou, T. S.; Huang, S. B. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2169.
3. Petasis, N. A.; Bzowej, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6392.
4. Schioett, B.; Joergensen, K. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 337.
5. Nicolaou, K. C.; Postema, M. H. D.; Claiborne, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1565.

6. Hughes, D. L.; Payack, J. F.; Cai, D.; Verhoeven, T. R.; Reider, P. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 663.
7. Godage, H. Y.; Fairbanks, A. J. *Tetrahedron Lett*. **2000**, *41*, 7589.
8. Hartley, R. C.; McKiernan, G. J. *Perkin 1* **2002**, 2763–2793. (Review).
9. Jung, M. E.; Pontillo, J. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2729.

Thorpe–Ziegler 反应

分子内进行的Thorpe反应。

$^{-}$OEt
HOEt

EtO H H−OEt N NH NH CN NH$_2$

参 考 文 献

1. Baron, H.; Remfry, F. G. P.; Thorpe, Y. F. *J. Chem. Soc.* **1904**, *85*, 1726.
2. Rodriguez-Hahn, L.; Parra M., M.; Martinez, M. *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 967.
3. Yakovlev, M. Yu.; Kadushkin, A. V.; Solov'eva, N. P.; Granik, V. G. *Heterocycl. Commun.* **1998**, *4*, 245.
4. Curran, D. P.; Liu, W. *Synlett* **1999**, 117.
5. Dansou, B.; Pichon, C.; Dhal, R.; Brown, E.; Mille, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1527.
6. Kovacs, L. *Molecules* **2000**, *5*, 127.
7. Gutschow, M.; Powers, J. C. *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, *38*, 419.
8. Keller, L.; Dumas, F.; Pizzonero, M.; d'Angelo, J.; Morgant, G.; Nguyen-Huy, D. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3225.
9. Malassene, R.; Toupet, L.; Hurvois, J.-P.; Moinet, C. *Synlett* **2002**, 895.
10. Malassene, R.; Vanquelef, E.; Toupet, L.; Hurvois, J.-P.; Moinet, C. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 547.

Tiemann 重排

从酰胺和羟胺而生成的偕胺肟和苯磺酰氯及水反应生成脲。

$$R^1C(=NOH)NHR^2 \xrightarrow{PhSO_2Cl} R^1C(=NOSO_2Ph)NHR^2 \xrightarrow{H_2O} R^1NHC(=O)NHR^2$$

偕胺肟　　　　脲

与离去基 ($^-OSO_2Ph$) 呈反式的取代基发生迁移

$$\xrightarrow{-H^+} R^1NHC(=O)NHR^2$$

参考文献

1. Tiemann, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, **1891**, *24*, 4162.
2. Garapon, J.; Sillion, B.; Bonnier, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4905.
3. Adams, G. W.; Bowie, J. H.; Hayes, R. N.; Gross, M. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 897.
4. Bakunov, S. A.; Rukavishnikov, A. V.; Tkachev, A. V. *Synthesis* **2000**, 1148.
5. Richter, R.; Tucker, B.; Ulrich, H. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1694.
6. Eichinger, P. C. H.; Dua, S.; Bowie, J. H. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1994**, *133*, 1.

Tiffeneau–Demjanov 重排

β-胺基醇经重氮化后发生碳正离子重排给出羰基化合物。

$NaNO_2$, H^+

第一步，产生 N_2O_3

H^+ ; $-H_2O$

第二步，胺转化为重氮盐

$-NO_2^-$; H^+ ; NO_2^-

H^+ ; $-H_2O$

第三步，经重排扩环

$-N_2$; $-H^+$

参 考 文 献

1. Tiffeneau, M.; Weil, P.; Tehoubar, B. *Compt. Rend* **1937**, *205*, 54.
2. Smith, P. A. S.; Baer, D. R. *Org. React.* **1960**, *11*, 157. (Review).
3. Jones, J. B.; Price, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1478.
4. Parham, W. E.; Roosevelt, C. S. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1975.
5. McKinney, M. A.; Patel, P. P. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4059.
6. Jones, J. B.; Price, P. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1941.
7. Dave, V.; Stothers, J. B.; Warnhoff, E. W. *Can. J. Chem*. **1979**, *57*, 1557.

8. Haffer, G.; Eder, U.; Neef, G.; Sauer, G.; Wiechert, R. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 425.
9. Thomas, R. C.; Fritzen, E. L. *J. Antibiotics* **1988**, *41*, 1445.
10. Stern, A. G.; Nickon, A. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5342.
11. Fattori, D.; Henry, S.; Vogel, P. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1649.
12. Houdai, T.; Matsuoka, S.; Murata, M.; Satake, M.; Ota, S.; Oshima, Y.; Rhodes, L. L. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5551.

Tishchenko 反应

从醛和 $Al(OEt)_3$ 得到相应的酯。$Al(OEt)_3$ 是一个均相催化剂。

$$2\ RCHO \xrightarrow{Al(OEt)_3} RCOOCH_2R$$

氢转移

参考文献

1. Tishchenko, V. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, *38*, 355.
2. Saegusa, T.; Ueshima, T.; Kitagawa, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 248.
3. Ogata, Y.; Kishi, I. *Tetrahedron* **1969**, *25*, 929.
4. Berberich, H.; Roesky, P. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1569.
5. Lu, L.; Chang, H.-Y.; Fang, J.-M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 843.
6. Mascarenhas, C.; Duffey, M. O; Liu, S.-Y.; Morken, J. P. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1427.
7. Bideau, F. L.; Coradin, T.; Gourier, D.; Hénique, J.; Samuel, E. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5215.
8. Toermaekangas, O. P.; Koskinen, A. M. P. *Org. Process Res. Dev.* **2001**, *5*, 421.
9. Chang, C.-P.; Hon, Y.-S. *Huaxue* **2002**, *60*, 561. (Review).
10. Shirakawa, S.; Takai, J.; Sasaki, K.; Miura, T.; Maruoka, K. *Heterocycles* **2003**, *59*, 57.

Tollens 反应

有α-氢的羰基化合物在碱存在下和甲醛发生缩合反应。

$Ca(OH)_2$

2 HCHO

HCO_2H

烯醇形成

混合的 aldol 缩合

负氢转移

(Cannizzaro 反应)

H^+

后处理

参 考 文 献

1. Parry-Jones, R.; Kumar, *J. Educ. Chem*. **1985**, *22*, 114.
2. Jenkins, I. D. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 164.
3. Munoz, S.; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc*. **1993**, *115*, 4899.
4. Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Zhong, Z.; Gates, B.; Xia, Y.; Venkateswaran, S. *J. Materials Chem*. **2002**, *12*, 522.

5. Breedlove, C. H.; Softy, John. *J. College Sci. Teaching* **1983**, *12*, 281.
6. Huang, S.; Mau, A. W. H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3455.

Tsuji–Trost 反应

Pd催化下用亲核物种进行的烯丙基化反应。

$Pd_2(dba)_3$, dppb

THF, 60–70 °C

72%

Pd(0)L_n

配位

Pd(II)L_n

π- 烯丙基络合物

S_N2

+ Pd(0)L_n

参 考 文 献

1. Tsuji, J.; Takahashi, H.; Morikawa, M. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4387.
2. Tsuji, J. *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 144. (Review).
3. Godleski, S. A. In *Comprehensive Organic Synthesis;* Trost, B. M.; Fleming, I., eds.; *Vol. 4*. Chapter 3.3. Pergamon: Oxford, **1991**. (Review).
4. Bolitt, V.; Chaguir, B.; Sinou, D. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2481.
5. Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. In *Advances in Heterocyclic Chemistry;* Katritzky, A. R., ed.; Academic Press: San Diego, **1996**, *66*, 73. (Review).
6. Tietze, L. F.; Nordmann, G. *Eur. J. Org. Chem* . **2001**, 3247.
7. Sato, Y.; Yoshino, T.; Mori, M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 31.
8. Page, P. C. B.; Heaney, H.; Reignier, S.; Rassias, G. A. *Synlett* **2003**, 22.

Ueno–Stork 环化（反应）

δ-溴代烯烃发生自由基环化反应生成取代的四氢呋喃。

OEt
NBS
OH
Br
O
OEt

Bu_3SnH, AIBN

H
H
O
OEt

NC—N=N—CN $\xrightarrow{\Delta}$ $N_2\uparrow$ + 2 •—CN

AIBN

n-Bu_3Sn—H •—CN ⟶ n-Bu_3Sn• + H—CN

n-Bu_3Sn•
Br
O
OEt
O
OEt
5-位外向进攻闭环

n-Bu_3Sn—H
H
H
O
OEt
夺氢
H
H
O
OEt

参考文献

1. Ueno, Y.; Chino, K.; Watanabe, M.; Moriya, O.; Okawara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5564.
2. Stork, G.; Mook, R.; Biller, S. A.; Rychnovsky, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3741.
3. Villar, F.; Renaud, P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8655.
4. Villar, F.; Andrey, O.; Renaud, P. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3375.
5. Villar, F.; Equey, O.; Renaud, P. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1061.

Ugi 反应

羧酸、异腈、胺和含氧化合物等四组份缩合反应生成肽。参见 Passerini 反应。

$R-CO_2H + R^1-NH_2 + R^2-CHO + R^3-\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C} \longrightarrow$

异腈

亚胺

$\xrightarrow{R-CO_2H}$

参 考 文 献

1. Ugi, I. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 8.
2. Skorna, G.; Ugi, I. *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 776.
3. Hoyng, C. F.; Patel, A. D. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4795.
4. Ugi, I.; Lohberger, S.; Karl, R. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon: Oxford, **1991**, *Vol. 2*, 1083. (Review).
5. Dömling, A.; Ugi, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3168. (Review).
6. Ugi, I. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 187. (Review).

7. Zimmer, R.; Ziemer, A.; Grunner, M.; Brüdgam, I.; Hartl, H.; Reissig, H.-U. *Synthesis* **2001**, 1649.
8. Kennedy, A. L.; Fryer, A. M.; Josey, J. A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1167.
9. Baldoli, C.; Maiorana, S.; Licandro, E.; Zinzalia, G.; Perdicchia, D. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4341.
10. Portlock, D. E.; Ostaszewski, R.; Naskar, D.; West, L. *Tetrahedron Lett* **2003**, *44*, 603.
11. Beck, B.; Larbig, G.; Mejat, B.; Magnin-Lachaux, M.; Picard, A.; Herdtweck, E.; Doemling, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1047.
12. Hebach, C.; Kazmaier, U. *Chem. Commun.* **2003**, 596.

Ullmann 反应

芳基碘代物在Cu存在下的自偶联反应。

$$2\ PhI \xrightarrow{Cu} CuI_2 + Ph{-}Ph$$

$$PhI \xrightarrow[SET]{Cu,} CuI + Ph\cdot \xrightarrow{CuI}$$

$$PhCuI \xrightarrow[SET]{PhI} CuI_2 + Ph{-}Ph$$

从PhI到PhCuI总的是一个氧化加成过程。

参 考 文 献

1. Ullmann, F. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *332*, 38.
2. Fanta, P. E. *Synthesis* **1974**, 9.
3. Stark, L. M.; Lin, X.-F.; Flippin, L. A. *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 3227.
4. Belfield, K. D.; Schafer, K. J.; Mourad, W.; Reinhardt, B. A. *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 4475.
5. Venkatraman, S.; Li, C.-J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4831.
6. Farrar, J. M.; Sienkowska, M.; Kaszynski, P. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 4039.
7. Ma, D.; Xia, C. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2583.
8. Buck, E.; Song, Z. J.; Tschaen, D.; Dormer, P. G.; Reider, P. J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1623.
9. Hameurlaine, A.; Dehaen, W. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 957.

Vilsmeier–Haack 反应

Vilsmeier–Haack 试剂(氯代亚胺盐)是一个弱的亲电试剂，故 Vilsmeier–Haack 反应更适于和富电子的芳环和杂环反应。

DMF, $POCl_3$

100 °C, 24 h

CHO

34%

CHO

4%

S_N2

PCl_2

Vilsmeier–Haack 试剂

水相

后处理

CHO

参 考 文 献

1. Vilsmeier, A.; Haack, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 119.
2. Marson, C. M.; Giles, P. R. *Synthesis Using Vilsmeier Reagents* CRC Press, **1994**. (Review).
3. Seybold, G. *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 392–396 (Review).
4. Jones, G.; Stanforth, S. P. *Org. React.* **1997**, *49*, 1. (Review).
5. Ali, M. M.; Tasneem; Rajanna, K. C.; Sai Prakash, P. K. *Synlett* **2001**, 251.
6. Thomas, A. D.; Asokan, C. V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2583.
7. Tasneem, *Synlett* **2003**, 138. (Re view of Vilsmeier–Haack reagent).

von Braun 反应

溴化氰和叔铵反应产生一个氨基氰和烷基卤代物。

$$R^1R_2NR \xrightarrow{Br-CN} R^1R_2N-CN + Br-R$$

溴化氰是一个两可进攻试剂。

$$R^1R_2N{:}R + NC-Br \xrightarrow{S_N2} Br^- + R^1R_2N^+(R)CN \xrightarrow{S_N2} R^1R_2N-CN + Br-R$$

参 考 文 献

1. von Braun, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 3914.
2. Hageman, H. A. *Org. React.* **1953**, *7*, 198. (Review).
3. Nakahara, Y.; Niwaguchi, T.; Ishii, H. *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1591.
4. Fodor, G.; Nagubandi, S. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1279.
5. Perni, R. B.; Gribble, G. W. *Org. Prep. Proced. Int.* **1980**, *15*, 297.
6. McLean, S.; Reynolds, W. F.; Zhu, X. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 200.
7. Cooley, J. H.; Evain, E. J. *Synthesis* **1989**, 1.
8. Aguirre, J. M.; Alesso, E. N.; Ibanez, A. F.; Tombari, D. G.; Moltrasio Iglesias, G. Y. *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 25.
9. Laabs, S.; Scherrmann, A.; Sudau, A.; Diederich, M.; Kierig, C.; Nubbemeyer, U. *Synlett* **1999**, 25.
10. Chambert, S.; Thamosson, F.; Décout, J.-L. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1898.

von Richter 反应

硝基苯和氰化物反应在硝基的邻位产生羧基化。

KCN

EtOH

NO_2 R CO_2H R

−H⁺

$-H_2O$

^{-}CN

$-N_2$

H^+

吡唑啉酮中间体

参 考 文 献

1. von Richter, V. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1871**, *4*, 21, 459, 553.
2. Rosenblum, M. *J. Am. Chem. Soc*. **1960**, *82*, 3796.
3. Rogers, G. T.; Ulbricht, T. L. V. *Tetrahedron Lett*. **1968**, *23*, 1029.
4. Ellis, A. C.; Rae, I. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1977**, 152.
5. Tretyakov, E. V.; Knight, D. W.; Vasilevsky, S. F. *Heterocycl. Commun.* **1998**, *4*, 519.
6. Tretyakov, E. V.; Knight, D. W.; Vasilevsky, S. F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999** 3721.
7. Brase, S.; Dahmen, S.; Heuts, J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6201.

Wacker 氧化（反应）

Pd催化下烯烃氧化为酮。

$$R\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[CuCl_2,\ O_2]{PdCl_2,\ H_2O} R\text{-}CO\text{-}CH_3$$

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + PdCl_2 \xrightarrow{\text{钯化}} [\text{烯烃-}PdCl_2\ \pi\text{-络合物}] \xrightarrow[\text{亲核进攻}]{H_2O} R\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}PdCl \xrightarrow{\beta\text{-氢消除}}$$

$$H\text{-}Pd\text{-}Cl + R\text{-}C(OH){=}CH_2 \xrightarrow{\text{互变异构}} R\text{-}CO\text{-}CH_3$$

$$H\text{-}Pd\text{-}Cl \longrightarrow Pd(0) + HCl$$

Pd(II) 再生：

$$Pd(0) + 2\ CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2\ CuCl$$

Cu(II) 再生：

$$CuCl + O_2 \longrightarrow CuCl_2 + H_2O$$

参 考 文 献

1. Tsuji, J. *Synthesis* **1984**, 369. (Review).
2. Miller, D. G.; Wayner, Danial D. M. *J. Org. Chem* . **1990**, *55*, 2924.
3. Hegedus, L. S. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecule* **1994**, University Science Books: Mill Valley, CA, pp 199–208. (Review).
4. Hegedus, L. S. In *Comp. Org. Syn.* Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon, **1991**, *Vol. 4*, 552. (Review).
5. Tsuji, J. In *Comp. Org. Syn.* Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon, **1991**, *Vol. 7*, 449. (Review).

6. Kang, S.-K.; Jung, K.-Y.; Chung, J.-U.; Namkoong, E.-Y.; Kim, T.-H. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4678.
7. Feringa, B. L. *Transition Met. Org. Synth.* **1998**, *2*, 307. (Review).
8. Gaunt, M. J.; Yu, J.; Spencer, J. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1844.
9. Barker, D.; Brimble, M. A.; McLeod, M.; Savage, G. P.; Wong, D. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 924.
10. Thadani, A. N.; Rawal, V. H. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4321.
11. Choi, K.-M.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 180.
12. Takacs, J. M.; Jiang, X.-t. *Current Org. Chem.* **2003**, *7*, 369.

Wagner-Meerwein 重排

酸催化下醇上的烷基迁移生成更多取代的烯烃。

参 考 文 献

1. Wagner, G. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1899**, *31*, 690.
2. Hogeveen, H.; Van Kruchten, E. M. G. A. *Top. Curr. Chem.* **1979**, *80*, 89. (Review).
3. Martinez, A. G.; Vilar, E. T.; Fraile, A. G.; Fernandez, A. H.; De La Moya Cerero, S.; Jimenez, F. M. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4607.
4. Birladeanu, L. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 858.
5. Kobayashi, T.; Uchiyama, Y. *Perkin 1* **2000**, 2731.
6. Trost, B. M.; Yasukata, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7162.
7. Cerda-Garcia-Rojas, C. M.; Flores-Sandoval, C. A.; Roman, L. U.; Hernandez, J. D.; Joseph-Nathan, P. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1061.
8. Colombo, M. I.; Bohn, M. L.; Ruveda, E. A. *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 484.
9. Roman, L. U.; Cerda-Garcia-Rojas, C. M.; Guzman, R.; Armenta, C.; Hernandez, J. D.; Joseph-Nathan, P. *J. Nat. Products* **2002**, *65*, 1540.
10. Garcia Martinez, A.; Teso Vilar, E.; Garcia Fraile, A.; Martinez-Ruiz, P. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1565.
11. Guizzardi, B.; Mella, M.; Fagnoni, M.; Albini, A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1067.

Wallach 重排

氧化偶氮化合物经酸处理后生成对羟基偶氮化合物。

参 考 文 献

1. Wallach, O.; Belli, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1880**, *13*, 525.
2. Cichon, L. *Wiad. Chem.* **1966**, *20*, 641.
3. Buncel, E.; Keum, S. R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 578.
4. Shine, H. J.; Subotkowski, W.; Gruszecka, E. *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1108.
5. Okano, T. *Kikan Kagaku Sosetsu* **1998**, *37*, 130.
6. Hattori, H. *Kikan Kagaku Sosetsu* **1999**, *41*, 46.
7. Lalitha, A.; Pitchumani, K.; Srinivasan, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *162*, 429.

Weinreb 酰胺

N-甲氧基-N-甲基酰胺。由于螯合效应的关系，一个有机金属试剂的亲核加成只发生一次而给出酮，而正常的酰胺则发生二次加成而给出叔醇。

AlMe$_3$, MeONHMe•HCl; $^-R^2$; R^2M; H$^+$, 后处理

参 考 文 献

1. Nahm, S.; Weinreb, S. M. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815.
2. Sibi, M. P. *Org. Prep. Proc. Int.* **1993**, *25*, 15.
3. Mentzel, M.; Hoffmann, H. M. R. *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 517.
4. Singh, J.; Satyamurthi, N.; Aidhen, I. S. *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 340.
5. McNulty, J.; Grunner, V.; Mao, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5609.
6. Conrad, R. M.; Grogan, M. J.; Bertozzi, C. R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1359.
7. Davis, F. A.; Prasad, K. R.; Nolt, M. B.; Wu, Y. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 925.
8. Ruiz, J.; Sotomayor, N.; Lete, E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1115.

Weiss 反应

Cis-双环[3.3.0]辛-3,7-二酮的合成。

aq. 缓冲液

参 考 文 献

1. Weiss, U.; Edwards, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 4885.
2. Gupta, A. K.; Fu, X.; Snydert, J. P.; Cook, J. M. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 3665.
3. Reissig, H. U. *Org. Synth. Highlights* **1991**, 121. (Review).
4. Fu, X.; Cook, J. M. *Aldrichimica Acta* **1992**, *25*, 43. (Review).
5. Fu, X.; Kubiak, G.; Zhang, W.; Han, W.; Gupta, A. K.; Cook, J. M. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1511.
6. Van Ornum, S. G.; Li, J.; Kubiak, G. G.; Cook, J. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3471.

Wenker 氮杂环丙烷合成

β-胺基醇和硫酸给β-胺乙基硫酸，接着用碱处理后生成氮杂环丙烷。

1. H_2SO_4
2. NaOH

H_2SO_4

NaOH

S_N2

References

1. Wenker, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2328.
2. Leighton, P. A.; Perkins, W. A.; Renquist, M. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1540.
3. Kaschelikar, D. V.; Fanta, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4927.
4. Kaschelikar, D. V.; Fanta, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4930.
5. Allen, C. F. H.; Spangler, F. W.; Webster, E. R. *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, **1963**, 433.
6. Fanta, P. E.; Walsh, E. N. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 59.
7. Dermer, O. C.; Ham, G. E. *Ethyleneimine and Other Aziridines*, Academic Press: New York, **1969**. (Review).
8. Gaertner, V. R. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3952.
9. Brewster, K; Pinder, R. M. *J. Med. Chem.* **1972**, *15*, 1078.
10. Nakagawa, Y.; Tsuno, T.; Nakajima, K.; Iwai, M.; Kawai, H.; Okawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1162.
11. Deyrup, J. A. In *Small Ring Heterocycles*, Part 1, Hassner, A., ed.; Wiley-Interscience: New York, **1983**, 1–214. (Review).
12. Park, J.-i.; Tian, G.; Kim, D. H. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3696.
13. Xu, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 1129.

Wharton 氧迁移反应

利用肼将 α, β- 环氧酮还原成烯丙醇。

NH_2NH_2, Δ; + N_2↑ + H_2O

:NH_2NH_2; OH; NH–NH_2

H_2O + ... H, N, N, H; 互变异构; H, N, N, H, :OH_2

N≡N↑ + ...; + H_3O^+; OH

参考文献

1. Wharton, P. S.; Bohlen, D. H. *J. Org. Chem*. **1961**, *26*, 3615.
2. Wharton, P. S. *J. Org. Chem*. **1961**, *26*, 4781.
3. Caine, D. *Org. Prep. Proced. Int.* **1988**, *20*, 1.
4. Dupuy, C.; Luche, J. L. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3437.
5. Di Filippo, M.; Fezza, F.; Izzo, I.; De Riccardis, F.; Sodano, G. *Eur. J. Org. Chem*. **2000**, 3247.

Willgerodt-Kindler 反应

酮被转化为相应的硫代酰胺和/或铵盐。

S_8

硫代酰胺

$+ H_2S$

S_8

$-S$

S_8

$-SH_2$

稍有不同的机理也有可能：

HN O
S_8
硫代酰胺

OH H
N O
HN O

见Carmack机理

见Carmack机理
S_8

在Carmack机理[5]中，最不寻常的羰基从亚甲基碳到羰基碳的迁移被认为是一个高度活泼的带有硫杂原子环的中间体所参与的复杂途径。氮硫化物是异构化的催化剂：

SH
O NH
O N-S
O NH
氮硫化物

SH S S S S HS + N-S S N-S N S N H S N N S N

硫杂环丙烯

HN N S N N S N N N S N N

参考文献

1. Willgerodt, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 2467.
2. Schneller, S. W. *Int. J. Sulfur Chem. B* **1972**, *7*, 155.
3. Schneller, S. W. *Int. J. Sulfur Chem.* **1973**, *8*, 485.
4. Schneller, S. W. *Int. J. Sulfur Chem.* **1976**, *8*, 579.
5. Carmack, M. *J. Heterocycl. Chem* . **1989**, *26*, 1319.
6. You, Q.; Zhou, H.; Wang, Q.; Lei, X. *Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, *23*, 435.
7. Chatterjea, J. N.; Singh, R. P.; Ojha, N.; Prasad, R. *J Inst. Chem. (India)* **1998**, *70*, 108.
8. Moghaddam, F. M.; Ghaffarzadeh, M.; Dakamin, M. G. *J. Chem. Res., (S)* **2000**, 228.
9. Poupaert, J. H.; Bouinidane, K.; Renard, M.; Lambert, D. M.; Isa, M. *Org. Prep. Proced. Int.* **2001**, *33*, 335.
10. Alam, M. M.; Adapa, S. R. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 59.

Williamson 醚合成法

烷氧基由烷基卤烷基化后生成醚。

$$R\text{-}CH_2\text{-}Cl \xrightarrow{R^1O^- \ Na^+} R^1\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}R + NaCl$$

$$R^1\text{-}O^- + R\text{-}CH_2\text{-}Cl \xrightarrow{S_N2} R^1\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}R + Cl^-$$

参 考 文 献

1. Williamson, A. W. *J. Chem. Soc.* **1852**, *4*, 229.
2. Dermer, O. C. *Chem. Rev.* **1934**, *14*, 385. (Review).
3. Smith, R. G.; Vanterpool, A.; Kulak, H. J. *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 2015.
4. Freedman, H. H.; Dubois, R. A. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 3251.
5. Hamada, Y.; Kato, N.; Kakamu, Y.; Shioiri, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, *29*, 2246.
6. Jursic, B. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6677.
7. Tan, S. N.; Dryfe, R. A.; Girault, H. H. *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 231.
8. Silva, A. L.; Quiroz, B.; Maldonado, L. A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2055.
9. Weissberg, A.; Dahan, A.; Portnoy, M. *J. Comb. Chem.* **2001**, *3*, 154.
10. Peng, Y.; Song, G. *Green Chem.* **2002**, *4*, 349.
11. Stabile, R. G.; Dicks, A. P. *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 313.

Wittig 反应

羰基用膦叶立德变为烯烃。

Ph_3P + R(R[1])CH–X → $Ph_3\overset{+}{P}$–C(R[1])(H)R X^- —碱→

Ph_3P=C(R[1])R —$R^2C(=O)R_3$→ Ph_3P=O + $R^2(R_3)C$=C(R[1])R

Ph_3P: + R(R[1])CH–X —S_N2→ $Ph_3\overset{+}{P}$–C(R[1])(H)R X^- + :B →

Ph_3P=C(R[1])R ⟷ … —[2 + 2] 环加成→

折叠状过渡态，不可逆的协同的过程

Ph_3P–O 四元环 (R, R[1], R[2], R[3]) → Ph_3P=O + $R^2(R^3)C$=C(R[1])R

氧膦杂环丁烷中间体

参 考 文 献

1. Wittig, G.; Schöllkopf, U. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1954**, *87*, 1318.
2. Murphy, P. J.; Brennan, J. *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 1–30. (Review).
3. Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. *Chem. Rev.* **1988**, *89*, 863–927. (Review).
4. Vedejs, E.; Peterson, M. J. *Top. Stereochem.* **1994**, *21*, 1. (Review).
5. Heron, B. M. *Heterocycles* **1995**, *41*, 2357.
6. Murphy, P. J.; Lee, S. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 3049.
7. De Luca, L.; Giacomelli, G.; Porcheddu, A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 533.
8. Blackburn, L.; Kanno, H.; Taylor, R. J. K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 115.

[1,2]-Wittig 重排

醚用RLi处理得醇。

R—CH₂—O—R¹ —(R^2Li)→ R—CH(R¹)—OH

去质子

[1,2]-σ重排

后处理

自由基机理也有可能，因为自由基中间体已被检测到。

参考文献

1. Wittig, G.; Löhmann, L. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *550*, 260.
2. Hoffmann, R. W. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 625.
3. Tomooka, K.; Yamamoto, H.; Nakai, T. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 1275.
4. Maleczka, R. E., Jr.; Geng, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8551.
5. Tomooka, K.; Kikuchi, M.; Igawa, K.; Suzuki, M.; Keong, P.-H.; Nakai, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4502.
6. Katritzky, A. R.; Fang, Y. *Heterocycles* **2000**, *53*, 1783.
7. Kitagawa, O.; Momose, S.-i.; Yamada, Y.; Shiro, M.; Taguchi, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4865.
8. Barluenga, J.; Fañanás, F. J.; Sanz, R.; Trabada, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1587.
9. Lemiègre, L.; Regnier, T.; Combret, J.-C.; Maddaluno, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 373.

[2,3]-Wittig 重排

烯丙基醚用碱处理转化为高烯丙基醇，也称为Still–Wittig重排。

R^1 = 炔基、烯基、Ph、COR、CN。

去质子

[2,3]- σ 重排

后处理

参 考 文 献

1. Cast, J.; Stevens, T. S.; Holmes, J. *J. Chem. Soc.* **1960**, 3521.
2. Nakai, T.; Mikami, K. *Org. React.* **1994**, *46*, 105. (Review).
3. Bertrand, P.; Gesson, J.-P.; Renoux, B.; Tranoy, I. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4073.
4. Maleczka, R. E., Jr.; Geng, F. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1111.
5. Tsubuki, M.; Kamata, T.; Nakatani, M.; Yamazaki, K.; Matsui, T.; Honda, T. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 4725.
6. Itoh, T.; Kudo, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1317.
7. Pévet, I.; Meyer, C.; Cossy, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5215.
8. Anderson, J. C.; Skerratt, S. *Perkin 1* **2002**, 2871.
9. McGowan, G. *Au. J. Chem.* **2002**, *55*, 799.
10. Schaudt, M.; Blechert, S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2913.

Wohl-Ziegler 反应

以AIBN或光解下的NBS为催化剂用NBS进行自由基引发的烯丙位溴化反应。

烯丙基溴化（反应）：

NBS, AIBN

CCl_4, ref.

Br

引发：

均裂

N—Br

N• + Br•

增长：

夺氢

N• H

NH + •

终止：

N—Br •

Br + N•

丁二酰亚胺自由基现在可以进入下一个自由基链反应的循环中。

参 考 文 献

1. Wohl, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1919**, *52*, 51.
2. Ziegler, K.; *et al.* **1942**, *551*, 80.
3. Wolfe, S.; Awang, D. V. C. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1384.
4. Ito, I.; Ueda, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1975**, *23*, 1646.
5. Pennanen, S. I. *Heterocycles* **1978**, *9*, 1047.
6. Rose, U. *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 2005.
7. Allen, J. G.; Danishefsky, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 351.

8. Jeong, I. H.; Park, Y. S.; Chung, M. W.; Kim, B. T. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 2261.
9. Detterbeck, R.; Hesse, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4609.
10. Stevens, C. V.; Van Heecke, G.; Barbero, C.; Patora, K.; De Kimpe, N.; Verhe, R. *Synlett* **2002**, 1089.

Wolff 重排

通过α-重氮酮和烯酮中间体发生的一碳同系化反应。

α-重氮酮

烯酮中间体

α-羰基卡宾

烷基迁移

烯酮用水处理给出相应同系化的羧酸。

参 考 文 献

1. Wolff, L. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 25.
2. Meier, H.; Zeller, K. P. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 52.
3. Podlech, J.; Linder, M. R. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5873.
4. Wang, J.; Hou, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1919.
5. Müller, A.; Vogt, C.; Sewald, N. *Synthesis* **1998**, 837.
6. Lee, Y. R.; Suk, J. Y.; Kim, B. S. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8219.
7. Tilekar, J. N.; Patil, N. T.; Dhavale, D. D. *Synthesis* **2000**, 395.
8. Yang, H.; Foster, K.; Stephenson, C. R. J.; Brown, W.; Roberts, E. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2177.
9. Xu, J.; Zhang, Q.; Chen, L.; Chen, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2266.
10. Kirmse, W. *Eu. J. Org. Chem.* **2002**, 2193. (Review).
11. Bogdanova, A.; Popik, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1456.
12. Julian, R. R.; May, J. A.; Stoltz, B. M.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4478.

Wolff-Kishner-黄鸣龙还原(反应)

用碱性肼将羰基还原为亚甲基。

$$RC(=O)R^1 \xrightarrow[NaOH]{NH_2NH_2} RCH_2R^1$$

参考文献

1. Kishner, N. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1911**, *43*, 582.
2. Wolff, L. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 86.
3. Huang-Minlong Modification, Huang Minlong *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2487.
4. Todd, D. *Org. React.* **1948**, *4*, 378. (Review).
5. Cram, D. J.; Sahyun, M. R. V.; Knox, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1734.
6. Szmant, H. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 120.
7. Murray, R. K., Jr.; Babiak, K. A. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2556.
8. Akhila, A.; Banthorpe, D. V. *Indian J. Chem.* **1980**, *19B*, 998.
9. Bosch, J.; Moral, M.; Rubiralta, M. *Heterocycles* **1983**, *20*, 509.
10. Taber, D. F.; Stachel, S. J. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 903.
11. Gadhwal, S.; Baruah, M.; Sandhu, J. S. *Synlett* **1999**, 1573.
12. Eisenbraun, E. J.; Payne, K. W.; Bymaster, J. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 1119.
13. Szendi, Z.; Forgo, P.; Tasi, G.; Bocskei, Z.; Nyerges, L.; Sweet, F. *Steroids* **2002**, *67*, 31.
14. Chattopadhyay, S.; Banerjee, S. K.; Mitra, A. K. *J. Indian Chem. Soc.* **2002**, *79*, 906.
15. Bashore, C. G.; Samardjiev, I. J.; Bordner, J.; Coe, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3268.

Woodward *cis*-二羟（基）化（反应）

参见Prévost *trans*-二羟（基）化反应（P.332）。

1. I_2, AgOAc

2. H_2O, H^+

HO OH

I—I

S_N2

$^-$OAc

环状碘鎓离子中间体

S_N2

$-H^+$

H_2O:

H–O

邻基参与

HO O

质子化

:OH_2

水解

HO O

HO O H

HO OH

参 考 文 献

1. Woodward, R. B.; Brutcher, F. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 209.
2. Mangoni, L.; Dovinola, V. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 5235.
3. Kamano, Y.; Pettit, G. R.; Tozawa, M.; Komeichi, Y.; Inoue, M. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2136.
4. Brimble, M. A.; Nairn, M. R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4801.
5. Hamm, S.; Hennig, L.; Findeisen, M.; Muller, D.; Welzel, P. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1345.

Wurtz 反应

烷基卤经钠或镁金属处理后生成碳一碳键。

$$R{-}X \xrightarrow{Na(0)} R{-}R + NaX$$

$$R{-}X \xrightarrow{Na(0)} R^{-}\ Na^{+} + NaX$$

离子机理

$$R^{-} + R{-}X \xrightarrow{S_N2} R{-}R + X^{-}$$

自由基机理

$$R{-}X \xrightarrow{R^{-}\ Na^{+}} NaX + 2\,R\cdot \longrightarrow R{-}R$$

参 考 文 献

1. Wurtz, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1855**, *96*, 364.
2. Connor, D. S.; Wilson, E. R. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 4925.
3. Kwa, T. L.; Boelhouwer, C. *Tetrahedron* **1969**, *25*, 5771.
4. Garst, J. F.; Cox, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6389.
5. Hobbs, C. F.; Hammann, W. C. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 4188.
6. Garst, J. F.; Hart, P. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 215.
7. Miyahara, Y.; Shiraishi, T.; Inazu, T.; Yoshino, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 953.
8. Nenfield, R. E.; Cragg, R. H.; Jones, R. G.; Swain, A. C. *Nature* **1991**, *353*, 340.
9. HariPrasad, S.; Nagendrappa, G. *Indian J. Chem.* **1997**, *36B*, 1016.
10. Ceylan, M.; Budak, Y. *J. Chem. Res. (S)* **2002**, 416.
11. Banno, T.; Hayakawa, Y.; Umeno, M. *J. Organometallic Chem.* **2002**, *653*, 288. (Review).

Yamada 偶联试剂

用二乙基氰基膦酸酯活化羧酸。

参 考 文 献

1. Yamada, S.; Takeuchi, Y. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 3595.
2. Yamada, S.-i.; Kasai, Y.; Shioiri, T. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 1595.
3. Yokoyama, Y.; Shioiri, T.; Yamada, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1977**, *25*, 2423.
4. Shioiri, T.; Hamada, Y. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3631.
5. Kato, N.; Hamada, Y.; Shioiri, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 3323.
6. Hamada, Y.; Mizuno, A.; Ohmo, T.; Shioiri, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 3683.
7. Guzman, A.; Diaz, E. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 3035.
8. Mizuno, M.; Shioiri, T. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9209.
9. Elmore, C. S.; Dean, D. C.; Zhang, Y.; Gibson, C.; Jenkins, H.; Jones, A. N.; Melillo, D. G. *J. Labeled Compounds Radiopharm.* **2002**, *45*, 29.

Yamaguchi 酯化（反应）

2，4，6-三氯苯甲酰氯(Yamaguchi试剂)参与进行的酯化(反应)。

Cl Cl O Cl Cl O O Cl R OH Et$_3$N, CH$_2$Cl$_2$ R O Cl Cl Cl

HO—R$_1$ DMAP, tol., ref. R O R$_1$

:NEt$_3$ H

氯取代基的立体位阻阻碍了其它羰基的进攻

DMAP

参考文献

1. Inanaga, J.; Hirata, K.; Saeki, H.; Katsuki, T.; Yamaguchi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1989.
2. Kawanami, Y.; Dainobu, Y.; Inanaga, J.; Katsuki, T.; Yamaguchi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 943.
3. Bartra, M.; Vilarrasa, J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5132.
4. Richardson, T.; Rychnovsky, S. D. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8977.
5. Berger, M.; Mulzer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8393.
6. Paterson, I.; Chen, D. Y.-K.; Acena, J. L.; Franklin, A. S. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1513.
7. Hamelin, O.; Wang, Y.; Depres, J.-P.; Greene, A. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4314.

Zaitsev 消除（反应）

E2 消除反应给出带更多取代基的烯烃。

Br KOEt E2 H ⁻OEt 主 次

Hofmann消除在另一方面可生成带更少取代基的烯烃。

B: H $\overset{+}{N}Me_3$ Base E2

参考文献

Zaitsev elimination

1. Brown, H. C.; Wheeler, O. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2199.
2. Elrod, D. W.; Maggiora, G. M.; Trenary, R. G. *Tetrahedron Comput. Methodol.* **1990**, *3*, 163.
3. Reinecke, M. G.; Smith, W. B. *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 541.
4. Lewis, D. E. *Book of Abstracts, 214th ACS National Meeting*, Las Vegas, NV, September 7–11, **(1997)**.

Hofmann elimination

1. Eubanks, J. R. I.; Sims, L. B.; Fry, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8821.
2. Bach, R. D.; Braden, M. L. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7194.
3. Lai, Y. H.; Eu, H. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1993**, 233.
4. Sepulveda-Arques, J.; Rosende, E. G.; Marmol, D. P.; Garcia, E. Z.; Yruretagoyena, B.; Ezquerra, J. *Monatsh. Chem.* **1993**, *124*, 323.
5. Woolhouse, A. D.; Gainsford, G. J.; Crump, D. R. *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 873.
6. Bhonsle, J. B. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 289.
7. Berkes, D.; Netchitailo, P.; Morel, J.; Decroix, B. *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 949.
8. Jimenez, R. M.; Soltero, J. F. A.; Manriquez, R.; Lopez-Dellamary, F. A.Palacios, G.; Puig, J. E.; Morini, M.; Schulz, P. C. *Langmuir* **2002**, *18*, 3767.
9. Morphy, J. R.; Rankovic, Z.; York, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6413.
10. Hernandez-Maldonado, A. J.; Yang, R. T.; Chinn, D.; Munson, C. L. *Langmuir* **2003**, *19*, 2193.

Zincke 反应

苯胺和1-(2,4-二硝基苯基)吡啶氯化盐经开环反应生成N-芳基或N-烷基吡啶盐。

Zincke 盐

R—NH2

+

H_2N—R

− H^+

开环

H^+

H_2N—R

+

– H+

顺/反异构

闭环

H+

参 考 文 献

1. Zincke, T. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1903**, *330*, 361.
2. Marvell, E. N.; Caple, G.; Shahidi, I. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 277.
3. Marvell, E. N.; Caple, G.; Shahidi, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5641.
4. Epszjun, J.; Lunt, E.; Katritzky, A. R. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1665. (Review).
5. de Gee, A. J.; Sep, W. J.; Verhoeven, J. W.; de Boer, T. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 676.
6. Eda, M.; Kurth, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 723.
7. Cheng, W.-C.; Kurth, M. J. *Org. Prep. Proced. Int.* **2002**, *34*, 585. (Review).

Zinin 联苯胺重排（反应）（半联苯胺重排）

酸促进下二苯肼重排为4，4′-二胺基联苯（联苯胺）和2，4′-二胺基联苯。

cat. H^+

二苯肼　　70%（联苯胺）　　30%

H^+

[5,5]-σ重排

$-H^+$

[5,3]-σ重排

参考文献

1. Zinin, N. *J. Prakt. Chem.* **1845**, *36*, 93.
2. Shine, H. J.; Baldwin, C. M.; Harris, J. H. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 977.
3. Banthorpe, D. V.; O'Sullivan, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 551.
4. Shine, H. J.; Zmuda, H.; Kwart, H.; Horgan, A. G.; Brechbiel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5181.
5. Rhee, E. S.; Shine, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1000.
6. Shine, H. J. *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 793.
7. Davies, C. J.; Heaton, B. T.; Jacob, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1177.
8. Park, K. H.; Kang, J. S. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3794.
9. Buncel, E.; Cheon, K.-S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1241.
10. Buncel, E. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1251.
11. Benniston, A. C.; Clegg, W.; Harriman, A.; Harrington, R. W.; Li, P.; Sams, C. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2665.

主题索引

A

C

D

F

I

N

O

P

Q

R

X

Y

Z